

**JP1999343152A**

**1999-12-14**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-343152

(43)【公開日】

平成11年(1999)12月14日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成11年(1999)12月14日

**Technical**

(54)【発明の名称】

合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(51)【国際特許分類第6版】

C03C 27/12

【FI】

C03C 27/12 D

H

【請求項の数】

27

【出願形態】

OL

【全頁数】

37

**Filing**

【審査請求】

有

(21)【出願番号】

特願平10-203425

(22)【出願日】

平成10年(1998)7月17日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 343152

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 14\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 14\*

(54) [Title of Invention]

**INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS AND  
LAMINATED GLASS**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C03C27/12

[FI]

C03C27/12D

H

[Number of Claims]

27

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

37

[Request for Examination]

\*

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 203425

(22) [Application Date]

1998 (1998) July 17\*

JP1999343152A

1999-12-14

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願平9-192474

(32)【優先日】

平9(1997)7月17日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平9-213284

(32)【優先日】

平9(1997)8月7日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平9-223613

(32)【優先日】

平9(1997)8月20日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平9-247015

(32)【優先日】

平9(1997)9月11日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平9-253216

(32)【優先日】

平9(1997)9月18日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平10-983

(32)【優先日】

平10(1998)1月6日

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 192474

(32) [Priority Date]

1997 (1997) July 17\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 213284

(32) [Priority Date]

1997 (1997) August 7\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 223613

(32) [Priority Date]

1997 (1997) August 20\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 247015

(32) [Priority Date]

1997 (1997) September 11\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 253216

(32) [Priority Date]

1997 (1997) September 18\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 983

(32) [Priority Date]

1998 (1998) January 6\*

**JP1999343152A**

**1999-12-14**

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平10-22137

(32)【優先日】

平10(1998)2月3日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平10-91947

(32)【優先日】

平10(1998)4月3日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 22137

(32) [Priority Date]

1998 (1998) February 3 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 91947

(32) [Priority Date]

1998 (1998) April 3 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000002174

【氏名又は名称】

積水化学工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002174

[Name]

**SEKISUI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-6024)**

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishi Tenma 2-4-4

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

七里 徳重

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

宮井 二郎

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

**\*\*Tokushige**

[Address]

Osaka Prefecture Mishima-gun Shimamoto-cho Momoyama 2- 1Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Miyai Jiro

[Address]

Shiga Prefecture Koka-gun Mizuguchi-cho Izumi 1259Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

JP1999343152A

1999-12-14

(72)【発明者】

【氏名】

板東 明彦

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町 百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

遠山 清文

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

三宮 伊成

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

中嶋 稔

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

青島 嘉男

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

**Agents**

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

安富 康男

**Abstract**

(57)【要約】

(72) [Inventor]

[Name]

Bando Akihiko

[Address]

Osaka Prefecture Mishima-gun Shimamoto-cho Momoyama 2- 1Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Toyama Kiyofumi

[Address]

Osaka Prefecture Mishima-gun Shimamoto-cho Momoyama 2- 1Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(72) [Inventor]

[Name]

\*Miya \*\*

[Address]

Shiga Prefecture Koka-gun Mizuguchi-cho Izumi 1259Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Nakajima Minoru

[Address]

Shiga Prefecture Koka-gun Mizuguchi-cho Izumi 1259Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Aoshima Yoshio

[Address]

Shiga Prefecture Koka-gun Mizuguchi-cho Izumi 1259Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024) \*

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Yasutomi Yasuo

(57) [Abstract ]

## 【課題】

透明性、耐候性、接着性、耐貫通性等の合わせガラスに必要な基本性能を持ち、湿度の高い雰囲気中に置かれた場合でも合わせガラス周縁部の白化が少ない合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供する。

## 【解決手段】

可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、厚さ 0.3~0.8mm の前記中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後のヘイズが 50%以下である合わせガラス用中間膜。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、厚さ 0.3~0.8mm の前記中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後のヘイズが 50%以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 2】

中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 10  $\mu$ m 以下である請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 3】

中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 5  $\mu$ m 以下である請求項 1 又は 2 記載の合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 4】

中間膜中のナトリウム濃度が 50ppm 以下である請求項 1、2 又は 3 記載の合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 5】

中間膜中のカリウム塩の粒子径が 10  $\mu$ m 以下である請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 6】

中間膜中のカリウム塩の粒子径が 5  $\mu$ m 以下である請求項 1 又は 5 記載の合わせガラス用中間膜。

## 【請求項 7】

中間膜中のカリウム濃度が 100ppm 以下である

## [Problems to be Solved by the Invention]

interlayer for laminated glass and laminated glass where whitening of laminated glass periphery is little are offered even when it is placed in atmosphere where humidity is high with basic performance which is necessary for transparency, weather resistance, adhesiveness, penetration resistance or other laminated glass.

## [Means to Solve the Problems]

When with interlayer for laminated glass which consists of plasticized polyvinyl acetal resin film, soaking the aforementioned interlayer film of thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, interlayer for laminated glass, where haze of 24 hours later is 50% or less

## [Claim (s)]

## [Claim 1]

When with interlayer for laminated glass which consists of plasticized polyvinyl acetal resin film, soaking the aforementioned interlayer film of thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, interlayer for laminated glass, which designates that haze of 24 hours later is 50% or less as a feature

## [Claim 2]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1 where particle diameter of sodium salt in interlayer film is 10;  $\mu$ m or less

## [Claim 3]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1 or 2 where particle diameter of sodium salt in interlayer film is 5;  $\mu$ m or less

## [Claim 4]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1, 2 or 3 where sodium concentration in interlayer film is 50 ppm or less

## [Claim 5]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1 where particle diameter of potassium salt in interlayer film is 10;  $\mu$ m or less

## [Claim 6]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1 or 5 where particle diameter of potassium salt in interlayer film is 5;  $\mu$ m or less

## [Claim 7]

interlayer for laminated glass, which is stated in Claim 1, 5

請求項 1、5 又は 6 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 8】

ナトリウム塩及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物を含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 9】

樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸、並びに、樹脂及び可塑剤に相溶するアミンを含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 10】

アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 11】

アルカリ金属塩は、粒径  $3\mu\text{m}$  以下のものであって、アルカリ土類金属塩は、粒径  $3\mu\text{m}$  以下のものである請求項 10 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 12】

アルカリ金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ金属塩であって、アルカリ土類金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ土類金属塩である請求項 10 又は 11 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 13】

少なくとも一対のガラス間に、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 記載の合わせガラス用中間膜を介在させてなることを特徴とする合わせガラス。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合わせガラス用中間膜及び上記合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

or 6 where potassium concentration in interlayer film is 100 ppm or less

[Claim 8]

Containing compound which can form sodium salt and potassium salt and the complex, Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6 which is something which becomes or interlayer for laminated glass. which is stated in 7

[Claim 9]

Containing organic acid, which is mixed to resin and plasticizer and the amine which is mixed to resin and plasticizer, Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6 which is something which becomes or interlayer for laminated glass. which is stated in 7

[Claim 10]

Containing at least 1 kind which is selected from group which consists of alkali metal salt and alkaline earth metal salt, Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 which is something which becomes or interlayer for laminated glass. which is stated in 9

[Claim 11]

As for alkali metal salt, with those of particle diameter  $3\mu\text{m}$  or less, as for alkaline earth metal salt, interlayer for laminated glass. which is stated in Claim 10 which is something of the particle diameter  $3\mu\text{m}$  or less

[Claim 12]

As for alkali metal salt, with alkali metal salt of organic acid of carbon number 5~16, as for the alkaline earth metal salt, interlayer for laminated glass. which is stated in Claim 10 or 11 which is a alkaline earth metal salt of the organic acid of carbon number 5~16

[Claim 13]

At least between glass of pair, Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 or interlayer for laminated glass which is stated in 12 lying between, laminated glass. which designates that it becomes as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards laminated glass which uses interlayer for laminated glass and the above-mentioned interlayer for laminated glass.

[0002]

[Prior Art]

従来より、少なくとも二枚のガラス板の間に可塑化ポリビニルブチラルからなる中間膜が挟着されてなる合わせガラスは、透明性、耐候性及び接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、ガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本性能を有し、例えば、自動車や建築物の窓ガラスに広く使用されている。

## 【0003】

この種の合わせガラスは、上記の基本性能が良好で安全性に優れているが、耐湿性が劣る。

即ち、上記合わせガラスを湿度の高い雰囲気中に置いた場合、合わせガラスの周縁では中間膜が直接環境空気と接触しているため、周辺部の中間膜が白化してしまう問題が起こる。

## 【0004】

この白化現象には、以下に述べる中間膜とガラスの接着力調整を行うための添加剤が関与している。

上記合わせガラスとしての機能を充分発揮させるためには、中間膜とガラスとの接着力を適正な範囲内に収まるように調整しておくことが必要である。

即ち、中間膜とガラスとの接着力が弱過ぎると、外部からの衝撃等により破損したガラス破片が中間膜から剥がれ、飛散して人体等に傷害を与える危険性が高くなり、逆に中間膜とガラスとの接着力が強過ぎると、外部からの衝撃等によりガラスと中間膜が同時に破損し、ガラスと中間膜の接着破片が飛散して人体等に障害を与える危険性が高くなる。

## 【0005】

これに対し、中間膜とガラスとの接着力が適正な範囲内にある場合には、ガラスの破損が広範囲にわたって起こるとともに、ガラスが破損すると同時に中間膜とガラスとの部分的な界面剥離が起こり、かつ、中間膜が延伸するという現象が生じるため、衝撃吸収効果や貫通防止効果が大きくなる。

## 【0006】

従って、自動車等の輸送機器の事故の場合は、運転者や乗客がガラスへ衝突する時の衝撃を吸収したり貫通を防止する為に、又、建築

From until recently, at least interlayer film which consists of plasticized poly vinyl butyral between two glass sheet being done, sandwiching as for laminated glass which becomes, transparency, weather resistance and adhesiveness are good, furthermore penetration resistance is good, glass fragment has basic performance which is necessary for or other laminated glass which scatter it is difficult to do is widely used for window glass of the for example automobile and construction.

## 【0003】

laminated glass of this kind, above-mentioned basic performance being satisfactory, is superior in safety, but moisture resistance is inferior.

Namely, when above-mentioned laminated glass you place in atmosphere where humidity is high, because with surrounding edge of laminated glass interlayer film contacts with environment air directly, interlayer film of periphery happens the problem which whitening is done.

## 【0004】

additive in order to do adhesion strength regulation of interlayer film and glass which are expressed below has participated in this whitening phenomenon.

In order satisfactory to show function as above-mentioned laminated glass, it is necessary in order to be settled inside proper range, to adjust the adhesion strength of interlayer film and glass.

Namely, when adhesion strength of interlayer film and glass passes weakness, the glass fragment which breakage is done peeling, scatter doing from interlayer film with the impact etc from outside, risk which gives damage to human body etc becomes high, when adhesion strength of interlayer film and glass is too strong conversely, glass and interlayer film breakage do simultaneously with impact etc from outside, Gives disorder to glass and adhered fragment of interlayer film scatter doing, human body etc risk where becomes high.

## 【0005】

Vis-a-vis this, when adhesion strength of interlayer film and glass is inside proper range, when breakage of glass as it happens over broad range, glass does breakage, partial interfacial peeling of interlayer film and glass happens simultaneously, at same time, because phenomenon that occurs, the interlayer film draws, impact absorption effect and penetration prevention effect become large.

## 【0006】

Therefore, in case of accident of automobile or other transportation equipment, when operator and the passenger colliding to glass, impact is absorbed and/or when in order to

物の事故の場合は、外部からの飛来物がガラスを貫通するのを防止したりガラス破片の飛散を防止する為に、中間膜とガラスとの接着力を上述の如く適正な範囲内に収まるように調整しておくことが必要である。

【0007】

上記に鑑み、従来より、中間膜とガラスとの接着力を適正な範囲内に調整するために、中間膜用の接着力調整剤が種々検討されてきた。

特公昭 46-4270 号公報では、水分 0.2~0.8 重量%と、接着力調整剤として特定の金属アルキルカルボキシレートとを特定量含有するポリビニルアセタール樹脂組成物よりなる合わせガラス用中間膜が提案されている。

上記提案による中間膜は、中間膜表層部と中間膜内層部における金属アルキルカルボキシレートの分布量を変化させるか、又は、中間膜中の水分量を変化させることにより、中間膜とガラスとの接着力を適正な範囲に調整しようとするものである。

【0008】

しかし、上記提案のような金属アルキルカルボキシレートを含有する中間膜は、耐湿性が低下し、該中間膜を用いて製造された合わせガラスを湿度の高い雰囲気下に放置しておく、合わせガラスの周辺部では中間膜が空気と直接接しているため、金属アルキルカルボキシレートの量が多くなるとともに中間膜の吸湿による白化現象が激しく起こるという問題点がある。

上記中間膜の白化現象は、金属アルキルカルボキシレートの量を極力減らすか無くすることにより防止できるが、その場合、中間膜とガラスとの接着力が適正な範囲より強くなり過ぎ、外部からの衝撃等によりガラスと中間膜が同時に破損したり貫通し易くなるという合わせガラスとしての致命的な問題点が発生していた。

【0009】

特公昭 44-32185 号公報では、0.1~0.8%の水分を含有し、6~22 炭素原子のモノカルボン酸と、4~12 炭素原子のジカルボン酸と、2~6 炭素原子の脂肪族モノアミノモノカルボン酸と、4~5 炭素原子の脂肪族モノアミノジカルボン酸と、クエン酸及びこれらの混合物から選んだ少なくとも一つの有機酸を樹脂 100 重量部につき 0.01~3 重

prevent penetration, it is a accident of also, construction , factthat flying matter from outside penetrates glass is prevented and/orin order for scatter of glass fragment to be prevented, As though adhesion strength of interlayer film and glass it is a descriptionabove, in order to be settled inside proper range, it is necessary toadjust.

【0007】

You considered on description above, from until recently, in order toadjust adhesion strength of interlayer film and glass inside proper range, the adhesion strength regulation agent for interlayer film was examined various .

With Japan Examined Patent Publication Sho 46-4270disclosure , certain amount is contained interlayer for laminated glass which consists of the polyvinyl acetal resin composition which has been proposed specific metal alkyl carboxylate as moisture 0.2~0.8weight % and the adhesion strength regulation agent .

In above-mentioned proposition as for interlayer film , it is something whichit tries it changes distributed amount of metal alkyl carboxylate in interlayer film surface layer and interlayer film inner layer part to adjust adhesion strength of interlayer film and glass proper range, water content in interlayer film by changing.

【0008】

But, as for interlayer film which contains metal alkyl carboxylate as in above-mentionedproposition, moisture resistance to decrease, when laminated glass which is producedmaking use of said interlayer film is left under atmosphere where humidity ishigh, because with periphery of laminated glass interlayer film has done air and direct contact , As quantity of metal alkyl carboxylate becomes many, there is a problem that the whitening phenomenon happens extremely with absorbed moisture of interlayer film .

Quantity of metal alkyl carboxylate to the utmost it decreases whitening phenomenon of theabove-mentioned interlayer film , or, it can prevent by losing, but in that case,adhesion strength of interlayer film and glass becomes too stronger than proper range, fatal problem are likely to penetrate as laminated glass that glass and the interlayer film breakage do simultaneously with impact etc from outside and/or occurred.

【0009】

interlayer for laminated glass where with Japan Examined Patent Publication Sho 44-32185disclosure , it contained 0.1 - 0.8% moisture , 0.01 -3 parts by weight contained organic acid of at least one which is chosen from the mono carboxylic acid of 6 - 22 carbon atom and dicarboxylic acid of 4 - 12 carbon atom and aliphatic mono amino mono carboxylic acid of 2- 6 carbon atom and aliphatic mono amino dicarboxylic



量部含有せしめた、成形ポリビニルアセタール樹脂よりなる合わせガラス用中間膜が提案されている。

【0010】

しかしながら、カルボン酸を添加すると、接着力が時間とともに変化するという問題がある。

また、酸の影響により中間膜の耐熱性・耐候性が低下するという問題が生じる。

【0011】

特公昭 48-5772 号公報では、少なくとも 2 枚のガラスを可塑化ポリビニルアセタール樹脂組成物で貼り合わせたガラスにおいて、該可塑化ポリビニルアセタール樹脂組成物中に炭素数 10~22 の脂肪族カルボン酸のナトリウム金属塩を含有せしめたことを特徴とする合わせガラスが提案されている。

【0012】

更に、特公昭 53-18207 号公報では、合わせガラスの可塑化ポリビニルアセタール樹脂中間膜中の接着力調整剤として、モノカルボン酸又はジカルボン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を使用することが提案されている。

【0013】

上記 2 つの提案では、いずれも接着力調整剤として、中間膜中に含有される可塑剤に溶解し易いことから比較的炭素数が大きいカルボン酸の金属塩を用いている。

【0014】

しかし、接着力調整剤として炭素数の大きいカルボン酸の金属塩を用いると、中間膜とガラスとの接着力が時間経過(経時)とともに変化するという問題点がある。

即ち、初期の接着力は適正であっても、経時とともに次第に接着力が低下し、衝撃を受けた時にガラスが剥離し易くなる。

この接着力低下を防止するためには、中間膜を例えば 40~50 deg C の雰囲気下で 1~2 ヶ月間保管して熟成する必要があるが、中間膜は粘性や自着性等を有するため、上記のような雰囲気下で長期間保管することは現実的には困難であり、又、仮に熟成を行ったとしても、接着力の経時低下を抑制することはできるが皆無にすることはできず、上記問題点は依然として残る。

acid and citric acid and these blend of 4 - 5 carbon atom concerning resin 100parts by weight , consists of formation polyvinyl acetal resin is proposed.

【0010】

But, when carboxylic acid is added, there is a problem that adhesion strength changes with time.

In addition, problem that occurs heat resistance \*weather resistance of interlayer film decreases with influence of acid .

【0011】

With Japan Examined Patent Publication Sho 48-5772 disclosure , laminated glass which designates that sodium metal salt of aliphatic carboxylic acid of carbon number 10~22 is contained in said plasticized polyvinyl acetal resin composition in glass which at least pastes together 2 glass with plasticized polyvinyl acetal resin composition , as feature is proposed.

【0012】

Furthermore, with Japan Examined Patent Publication Sho 53-18207 disclosure , it is proposed that alkali metal salt or alkaline earth metal salt of the mono carboxylic acid or dicarboxylic acid is used as adhesion strength regulation agent in plasticized polyvinyl acetal resin interlayer film of laminated glass .

【0013】

In above-mentioned 2 propositions, in each case metal salt of carboxylic acid where carbon number is large relatively from fact that it is easy to melt in plasticizer which is contained in interlayer film as adhesion strength regulation agent , is used.

【0014】

But, when metal salt of carboxylic acid where carbon number is large as adhesion strength regulation agent is used, there is a problem that adhesion strength of interlayer film and glass changes with time passage (passage of time ) .

Namely, as for adhesion strength of initial stage , with passage of time adhesion strength decreases gradually even with proper , when receiving impact , the glass is likely to peel off.

In order to prevent this adhesion strength decrease, 1 - 2 month keeping interlayer film under atmosphere of for example 40~50deg C, it is necessary to mature, but as for interlayer film in order to possess tackiness and self-adhesion etc, as description above under atmosphere long term storage as for doing being difficult actually, that also, it matured temporarily, assuming, It can control decrease over time of adhesion strength , but it is not possible to make nil, above-mentioned problem remains as still .

## 【0015】

特開昭 60-210551 号公報には、可塑化ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に、炭素数が 1~6 であるモノカルボン酸カリウム 0.02~0.40 重量部及び変性シリコンオイル 0.01~0.26 重量部が含有されるか又は付着されている中間膜によって少なくとも 2 枚のガラスが貼り合わされてなる合わせガラスが開示されている。

しかし、この合わせガラスは、用いられている金属塩の種類によっては、中間膜中でこの金属塩が粒子状に固まり白化の原因となるので、長期の吸湿による白化を防止する観点からは、完全なものとはいえなかった。

## 【0016】

特公平 2-41547 号公報では、接着力調整剤にアルカリ又はアルカリ土類金属ギ酸塩を使用したポリビニルブチラールシートが提案されている。

更に、特表平 6-502594 号公報では、実施例で接着力調整剤として酢酸カリウムを添加した中間膜が用いられている。

## 【0017】

上記 3 つの提案では、接着力調整剤として、炭素数の大きいカルボン酸の金属塩を用いる場合の前記問題点を解消するため、比較的炭素数が小さいカルボン酸の金属塩を用いている。

## 【0018】

しかし、接着力調整剤として炭素数の小さいカルボン酸の金属塩を用いると、中間膜とガラスとの経時接着力低下の問題点は解消されるものの、中間膜の耐湿性が不十分となり、その結果、合わせガラスの周縁部(端部)に吸湿による白化現象を起こし易くなるという別の問題点が発生する。

## 【0019】

即ち、中間膜は通常の雰囲気(湿度)下においては吸湿性があるため、合わせガラスに加工する場合、例えば、25%RH の雰囲気下で含水率が 0.5 重量%程度以下となるように調湿して合わせ加工を行うのが一般的である。

ところが、通常合わせガラスの周縁部は剥き出しの状態であるため、高湿度雰囲気下では中間

## 【0015】

In plasticized polyvinyl acetal resin 100parts by weight , carbon number 1 - 6 potassium monocarboxylate 0.02~0.40parts by weight and modified silicone oil 0.01~0.26parts by weight which are iscontained in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-210551disclosure or or 2 glass paste at least with interlayer film which has deposited and can be brought together and laminated glass whichbecomes is disclosed.

But, because as for this laminated glass , with types of metal salt which isused, in interlayer film this metal salt becomes cause of aggregate whitening in the particle , any complete things you could not say from viewpoint whichprevents whitening with absorbed moisture of long period .

## 【0016】

With Japan Examined Patent Publication Hei 2-41547disclosure , polyvinyl butyral sheet which uses alkali or alkaline earth metal formate salt for the adhesion strength regulation agent is proposed.

Furthermore, with Japanese Publication of International Patent Application 6-502594disclosure , interlayer film which adds potassium acetate as the adhesion strength regulation agent is used with Working Example .

## 【0017】

In above-mentioned 3 propositions, in order to cancel theaforementioned problem when metal salt of carboxylic acid where carbon number islarge as adhesion strength regulation agent , is used, metal salt of carboxylic acid where carbon number issmall relatively is used.

## 【0018】

But, when metal salt of carboxylic acid where carbon number is small as adhesion strength regulation agent is used, as for problem of passage of time adhesion strength decrease of interlayer film and glass although it is cancelled, moisture resistance of interlayer film becomes unsatisfactory ,another problem that occurs as a result, in periphery (end ) of laminated glass whitening phenomenon is likely to happen with absorbed moisture .

## 【0019】

Namely, interlayer film because there is a moisture absorption in under conventional atmosphere (humidity ) , whenit processes in laminated glass , in order moisture content about 0.5 weight % tobecome degrees or less under atmosphere of for example 25%RH, moisture adjustment doing, it isgeneral to do lamination process .

However, usually because it is a bare state , under high humidity atmosphere interlayer film absorbed moisture does

膜が吸湿し、含水率が 2~3 重量%程度にまで上昇する。

この時、中間膜中に微小な結晶として存在する酢酸カリウムや酢酸マグネシウムあるいはギ酸カリウム等のような炭素数の小さいカルボン酸の金属塩の周囲に水が集まり、白化現象を惹起する。

又、白化現象を低減するために、炭素数の小さいカルボン酸又はその塩の添加量を減少させると、中間膜とガラスとの接着力が適正な範囲を逸脱し、合わせガラスの衝撃吸収性及耐貫通性等が不十分となる。

#### [0020]

カルボン酸金属塩を含有する中間膜の白化を改善する試みとして、特開平 5-186250 号公報では、ポリビニルアセタール樹脂、可塑剤、炭素数が 12 以下の脂肪族モノ又はジカルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩及び有機酸を含有する樹脂組成物より形成されている合わせガラス用中間膜が提案されている。

#### [0021]

また、特開平 7-41340 号公報には、ポリビニルアセタール樹脂と可塑剤、カルボン酸金属塩及び直鎖脂肪酸を含有する樹脂組成物からなる合わせガラス用中間膜が提案されている。

#### [0022]

ところが、上記提案の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスでは、耐湿試験後の周縁部の白化は低減されているものの、依然充分ではない。

しかも、白化を更に低減しようとして直鎖脂肪酸の含有量を増やすと、合わせガラスが比較的高温下に置かれた場合発泡や変色を生ずるおそれがある。

#### [0023]

上記提案の中間膜は、接着力調整剤の改良により白化の解決を試みたものであるが、接着力調整剤を加えていない中間膜においても吸湿による白化が生じる。

この原因の一つとして、以下に述べる樹脂中の不純物が関与していることが我々の最近の研

periphery of laminated glass , moisture content rises to 2 - 3 wt% extent.

At time of this , in interlayer film water gets together in the periphery of metal salt of carboxylic acid where potassium acetate and magnesium acetate or the formic acid potassium or other carbon number which exist as fine crystal are small causes whitening phenomenon .

When in order to decrease also, whitening phenomenon , addition quantity of carboxylic acid or its salt where the carbon number is small is decreased, adhesion strength of interlayer film and glass deviates proper range, impact absorption and penetration resistance etc of laminated glass become unsatisfactory .

#### [0020]

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-186250disclosure , interlayer for laminated glass which is formed is proposed from resin composition where polyvinyl acetal resin , plasticizer , carbon number contains alkali or alkaline earth metal salt and organic acid of the aliphatic mono or di carboxylic acid of 12 or less as attempt which improves whitening of the interlayer film which contains metal carboxylate .

#### [0021]

In addition, interlayer for laminated glass which consists of resin composition which contains the polyvinyl acetal resin and plasticizer , metal carboxylate and straight chain aliphatic acid is proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-41340disclosure .

#### [0022]

However, with laminated glass which uses interlayer for laminated glass of above-mentionedproposition, as for whitening of periphery after humidity resistance test although itis decreased, it is not a still satisfactory .

Furthermore, furthermore trying to decrease whitening , when itincreases content of straight chain aliphatic acid , when laminated glass is placed under the relatively high temperature , there is foaming and a possibility of causing discoloration .

#### [0023]

interlayer film of above-mentioned proposition is something which tried thesolution of whitening with improvement of adhesion strength regulation agent , but whitening occurs with absorbed moisture regarding interlayer film which does not add the adhesion strength regulation agent .

As one of this cause , it became clear in our recent research for impurity in resin which is expressed below to have

究によって明らかとなった。

【0024】

本発明の合わせガラス用中間膜は、ポリビニルアセタール樹脂を主成分とするものであるが、ポリビニルアセタール樹脂を製造する場合においては、中和工程が含まれており、この中和工程においては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のナトリウム塩の水溶液が使用されるため、それらのナトリウム塩が過剰に使用されたり、また中和により新たなナトリウム塩が生成したりすることにより、得られるポリビニルアセタール樹脂中にナトリウム塩が残留する。

この残留したナトリウム塩は、重合時や乾燥時に粒子状となってポリビニルアセタール樹脂が吸水した際に水の凝集を促進するため、得られる合わせガラス用中間膜の吸湿による白化の大きな原因となる。

また、ポリビニルアルコールにもナトリウム塩が残留している場合があり、このナトリウム塩が合わせガラス用中間膜の吸湿による白化の原因となる場合もある。

【0025】

近年、合わせガラスを自動車のサイドガラスや各種建築物に使用する動きが盛んになっており、これらの用途においては、合わせガラスの周辺部を剥き出しの状態で使用する場合も増えており、白化現象防止に対する要望がますます強くなっている。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、透明性、耐候性、接着性、耐貫通性等の合わせガラスに必要な基本性能を損なうことなく、しかも、湿度の高い雰囲気中に置かれた場合でも合わせガラス周縁部の白化が少ない合わせガラス用中間膜及びそれを用いた合わせガラスを提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明は、可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、厚さ0.3~0.8mmの上記中間膜を23 deg Cの水に浸漬したとき、24時間後のヘイズが50%以下であ

participated.

【0024】

interlayer for laminated glass of this invention is something which designates polyvinyl acetal resin as the main component, but when polyvinyl acetal resin is produced, putting, neutralization step is included, because aqueous solution of for example sodium hydroxide, sodium hydrogen carbonate or other sodium salt is used regarding this neutralization step, those sodium salt are used for excess, in new sodium salt forming in addition with neutralization depending, sodium salt remains in polyvinyl acetal resin which is acquired.

this sodium salt which remains, when polymerizing and becoming the particle when drying, in order polyvinyl acetal resin to promote cohesion of the water occasion where absorbing water it does, becomes cause where whitening is large with absorbed moisture of interlayer for laminated glass which is acquired.

In addition, there are times when sodium salt has remained even in the poly vinyl alcohol, when this sodium salt becomes cause of whitening with absorbed moisture of interlayer for laminated glass, they are.

【0025】

Recently, laminated glass side glass of automobile and movement which is used for various construction have become active, when periphery of laminated glass is used with bare state regarding these application, we increase, the demand for whitening phenomenon prevention has become more and more strong.

【0026】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, being something which solves above-mentioned problem, as for purpose, without impairing basic performance which is necessary for transparency, weather resistance, adhesiveness, penetration resistance or other laminated glass, furthermore, it is to offer interlayer for laminated glass where whitening of laminated glass periphery is little and laminated glass which uses that even when it is placed in atmosphere where humidity is high.

【0027】

[Means to Solve the Problems]

this invention when with interlayer for laminated glass which consists of plasticized polyvinyl acetal resin film, soaking the above-mentioned interlayer film of thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, is the interlayer for laminated glass

る合わせガラス用中間膜である。

以下に本発明を詳述する。

【0028】

本発明の合わせガラス用中間膜は、厚さ 0.3~0.8mm の中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後のヘイズが 50%以下である。

【0029】

本発明者らは、厚さ 0.3~0.8mm の中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後のヘイズが 50%以下の合わせガラス用中間膜が、湿度の高い雰囲気中に置かれた場合でも合わせガラス周縁部の白化が少なく、耐湿性に優れたものであることを見出し、本発明を完成した。

【0030】

上記ヘイズが 50%を超えると、高湿度下における白化を防ぐことが不十分となり、耐湿性に劣るので、上記範囲に限定される。

本明細書において、上記ヘイズとは、厚さ 0.3~0.8mm の中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後に積分式濁度計を用いて測定した値を意味するものとする。

【0031】

本発明の合わせガラス用中間膜は、可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜よりなるものであり、上記可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜は、ポリビニルアセタール樹脂を主成分とするものである。

【0032】

上記ポリビニルアセタール樹脂としては、平均アセタール化度 40~75 モル%のものが好ましい。

40 モル%未満であると、可塑剤との相溶性が低下して、耐貫通性の確保に必要な量の可塑剤を混合し難くなる場合がある。

75 モル%を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下するとともに、樹脂を得るために長時間の反応時間を要し、プロセス上好ましくないことがある。

より好ましくは、60~75 モル%である。

60 モル%未満であると、吸湿性が高くなるため白化が起こりやすくなる場合がある。

where haze of 24 hours later is 50% or less .

this invention is detailed below.

【0028】

As for interlayer for laminated glass of this invention , when soaking interlayer film of thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, haze of 24 hours later is 50% or less .

【0029】

Fact that it is something where as for these inventors , when soaking the interlayer film of thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, haze of 24 hours later interlayer for laminated glass of 50% or less , whitening of laminated glass periphery is little even with when it is placed in atmosphere where humidity is high is superior in moisture resistance was discovered, this invention was completed.

【0030】

When above-mentioned haze exceeds 50%, to become unsatisfactory to prevent whitening in under high humidity because it is inferior to the moisture resistance , it is limited in above-mentioned range.

In this specification , above-mentioned haze , when soaking interlayer film of the thickness 0.3~0.8mm in water of 23 deg C, mean value which was measured making use of integrating turbidity meter 24 hours later.

【0031】

As for interlayer for laminated glass of this invention , being something which consists of the plasticity polyvinyl acetal resin film , as for above-mentioned plasticity polyvinyl acetal resin film , it is something which designates polyvinyl acetal resin as main component .

【0032】

As above-mentioned polyvinyl acetal resin , those of average degree of acetal formation 40~75 mole % are desirable.

When it is under 40 mole % , compatibility of plasticizer decreasing, to mix plasticizer of necessary quantity to guaranty of penetration resistance there are times when\* it becomes difficult.

When it exceeds 75 mole % , as mechanical strength of interlayer for laminated glass which is acquired decreases, there are times which require reaction time of lengthy in order to obtain resin , on process are not desirable.

It is a more preferably , 60~75 mole % .

When it is under 60 mole % , because moisture absorption becomes high, whitening to happen are times when it becomes easy.

更に好ましくは、64~71 モル%である。

【0033】

上記可塑化ポリビニルアセタール樹脂においては、ビニルアセテート成分が 30 モル%以下のものが好ましい。

30 モル%を超えると、樹脂の製造時にブロッキングを起こし易くなるため、製造しにくくなる。

好ましくは、19 モル%以下である。

【0034】

上記可塑化ポリビニルアセタール樹脂は、ビニルアセタール成分、ビニルアルコール成分及びビニルアセテート成分とから構成されており、これらの各成分量は、例えば、JIS K 6728「ポリビニルブチラール試験方法」や核磁気共鳴法(NMR)に基づいて測定することができる。

【0035】

上記ポリビニルアセタール樹脂がポリビニルブチラール樹脂以外の場合は、ビニルアルコール成分量とビニルアセテート成分量とを測定し、残りのビニルアセタール成分量は 100 から上記両成分量を差し引くことにより算出することができる。

【0036】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、従来公知の方法により製造することができる。

例えば、ポリビニルアルコールを温水に溶解し、得られた水溶液を所定の温度、例えば 0~95 deg C、好ましくは 10~20 deg C に保持しておいて、所要の酸触媒及びアルデヒドを加え、攪拌しながらアセタール化反応を進行させる。

次いで、反応温度を 70 deg C に上げて熟成し反応を完結させ、その後、中和、水洗及び乾燥を行ってポリビニルアセタール樹脂の粉末を得る方法等が挙げられる。

【0037】

上記原料となるポリビニルアルコールとしては、平均重合度 500~5000 のものが好ましく、平均重合度 1000~2500 のものがより好ましい。

500 未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがある。

5000 を超えると樹脂膜の成形がし難くなることがあり、しかも樹脂膜の強度が強くなりすぎることがある。

Furthermore it is a preferably , 64~71 mole % .

【0033】

In in above-mentioned plasticized polyvinyl acetal resin , vinyl acetate component those of 30 mole % or less isdesirable.

When it exceeds 30 mole % , because blocking it is likely to happenwhen producing resin , it becomes difficult to produce.

It is a preferably , 19mole % or less .

【0034】

Above-mentioned plasticized polyvinyl acetal resin configuration is done from vinyl acetal component , vinyl alcohol component , and the vinyl acetate component can measure these each content , on basis of for example JIS K6728"Testing Methods for Polyvinyl Butyral" and the nuclear magnetic resonance method (nmr ) .

【0035】

When above-mentioned polyvinyl acetal resin is other than polyvinyl butyral resin , it can measure vinyl alcohol content and amount of vinyl acetate component , it can calculate remaining vinyl acetal content bydeducting above-mentioned amount of both components from 100.

【0036】

It can produce above-mentioned polyvinyl acetal resin , with method of prior public knowledge .

While melting for example poly vinyl alcohol in warm water , keeping aqueous solution which isacquired in predetermined temperature , for example 0~95deg C, preferably 10~20deg C, agitating including necessary acid catalyst and the aldehyde , it advances acetalization reaction .

Next, increasing reaction temperature to 70 deg C, it matures and completing,after that, neutralization and doing water washing and drying , method etc whichobtains powder of polyvinyl acetal resin can list reaction.

【0037】

Those of average degree of polymerization 500~5000 are desirable as poly vinyl alcohol which becomes theabove-mentioned starting material , those of average degree of polymerization 1000~2500 are more desirable.

When it is under 500, there are times when penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases.

When it exceeds 5000, formation of resin film to do are times when \*it becomes difficult, furthermore are times when intensity of the resin film becomes too strong.

[0038]

得られるポリビニルアセタール樹脂のビニルアセテート成分を 30 モル%以下に設定するのが好ましいので、そのために上記ポリビニルアルコールの鹸化度は、70 モル%以上のものが好ましい。

70 モル%未満であると、樹脂の透明性や耐熱性が低下することがあり、また反応性も低下することがある。

より好ましくは、95 モル%以上のものである。

[0039]

上記ポリビニルアルコールの平均重合度及び鹸化度は、例えば JIS K 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

上記アルデヒドとしては、炭素数 3~10 のアルデヒドが好ましい。

炭素数が 3 未満では、充分な樹脂膜の成形性が得られないことがある。

10 を超えると、アセタール化の反応性が低下し、しかも反応中に樹脂のブロックが発生しやすくなり、樹脂の合成に困難を伴い易くなる。

[0040]

上記アルデヒドとしては特に限定されず、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレニルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド等の脂肪族、芳香族、脂環族アルデヒド等が挙げられる。

好ましくは、炭素数 4~8 の n-ブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒドである。

炭素数 4 の n-ブチルアルデヒドは、得られるポリビニルアセタール樹脂の使用により、各樹脂膜の接着強度が強くなり、また耐候性にも優れ、しかも樹脂の製造も容易となるので、より好ましい。

これらは、単独で使用されてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

[0041]

本発明の中間膜においては、中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは、5  $\mu\text{m}$  以下である。

[0038]

Because it is desirable, to set vinyl acetate component of polyvinyl acetal resin which is acquired to 30 mole % or less as for degree of saponification of above-mentioned poly vinyl alcohol, those of 70 mole % or more are desirable because of that.

When it is under 70 mole %, there is a transparency of resin, and times when heat resistance decreases there are times when in addition also the reactivity decreases.

It is something of more preferably, 95 mole % or more.

[0039]

It can measure average degree of polymerization and degree of saponification of above-mentioned polyvinyl alcohol, on basis of for example JIS K6726 "Testing methods for polyvinyl alcohol".

As above-mentioned aldehyde, aldehyde of carbon number 3~10 is desirable.

carbon number under 3, are times when moldability of satisfactory resin film is not acquired.

When it exceeds 10, reactivity of acetalization decreases, furthermore the block of resin easy to occur becomes, is likely to accompany difficulty synthesis of resin while reacting.

[0040]

As above-mentioned aldehyde especially it is not limited, can list for example propionaldehyde, n-butyl aldehyde, isobutyl aldehyde, valeryl aldehyde, n-hexyl aldehyde, 2-ethyl butyl aldehyde, n-heptyl aldehyde, n-octyl aldehyde, n-nonyl aldehyde, n-decyl aldehyde, benzaldehyde, cinnamaldehyde or other aliphatic, aromatic, cycloaliphatic aldehyde etc.

It is a n-butyl aldehyde, n-hexyl aldehyde, 2-ethyl butyl aldehyde, n-octyl aldehyde of preferably, carbon number 4~8.

As for n-butyl aldehyde of carbon number 4, adhesion strength of each resin film to become strong depending upon use of polyvinyl acetal resin which is acquired, in addition to be superior even in weather resistance, furthermore also production of resin becomes easy because, it is more desirable.

These may be used with alone, 2 kinds or more may be jointly used.

[0041]

Regarding interlayer film of this invention, it is desirable for particle diameter of the sodium salt in interlayer film to be 10  $\mu\text{m}$  or less, it is a more preferably, 5  $\mu\text{m}$  or less.

また、中間膜中のカリウム塩の粒子径については、 $10\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは、 $5\mu\text{m}$  以下である。

粒子径は細かいほどよく、更に好ましくは 0 に近い方がよい。

【0042】

上記ナトリウム塩の粒子径が  $10\mu\text{m}$  を超えるか、又は、カリウム塩の粒子径が  $10\mu\text{m}$  を超えると、水の凝集を促進することがあるため、得られる中間膜の吸湿による白化の大きな原因となりうる。

【0043】

上記ナトリウム塩の粒子径及びカリウム塩の粒子径は、中間膜中での粒子径を指すが、主原料であるポリビニルアセタール樹脂中のナトリウム塩の粒子径及びカリウム塩の粒子径は、製膜の過程で減少することもあるが、粒子径が保持される場合があるので、ポリビニルアセタール樹脂においてもナトリウム塩の粒子径及びカリウム塩の粒子径は上記範囲内であることが好ましい。

【0044】

上記中間膜中のナトリウム塩及びカリウム塩の粒子径は、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いた二次イオン像のイメージングにより測定することができる。

【0045】

本発明の中間膜においては、ナトリウム濃度が 50ppm 以下であることが好ましい。

また、中間膜中のカリウム濃度については、100 ppm 以下であることが好ましい。

より好ましくは、ナトリウム濃度が 0.5ppm 以上 15ppm 以下、カリウム濃度が 0.5ppm 以上 100ppm 以下である。

【0046】

上記中間膜中のナトリウム含量が 50ppm、カリウム含量が 100ppm を超えると、ナトリウム元素及びカリウム元素の周辺に集合した水分子が可視化される大きさにまで成長するため、白化が顕著になることがある。

上記中間膜中のナトリウム含量及びカリウム含量のいずれの場合も 0.5ppm より少ない中間膜を調製することは、樹脂の調製で残存ナトリウム元素又はカリウム元素を洗浄する工程を非常

In addition, it is desirable to be  $10\mu\text{m}$  or less concerning particle diameter of potassium salt in interlayer film, it is a more preferably,  $5\mu\text{m}$  or less.

particle diameter detailed extent is good, furthermore one which is close to preferably 0 is better.

【0042】

When particle diameter of above-mentioned sodium salt exceeds  $10\mu\text{m}$ , or, particle diameter of potassium salt exceeds  $10\mu\text{m}$ , because there are times when cohesion of water is promoted, it can become cause where whitening is large with absorbed moisture of interlayer film which is acquired.

【0043】

particle diameter of above-mentioned sodium salt and particle diameter of potassium salt point to particle diameter in interlayer film, but as for particle diameter of sodium salt in polyvinyl acetal resin which is a main raw material and particle diameter of potassium salt, there are also times when it decreases with process of film manufacture, but because there are times when particle diameter is kept, As for particle diameter of sodium salt and particle diameter of potassium salt it is desirable regarding polyvinyl acetal resin to be inside above-mentioned range.

【0044】

It can measure sodium salt in above-mentioned interlayer film and particle diameter of potassium salt, due to imaging of secondary ion image which uses time-of-flight type secondary ion mass spectrometry device (TOF-SIMS).

【0045】

Regarding interlayer film of this invention, it is desirable for sodium concentration to be 50 ppm or less.

In addition, it is desirable to be 100 ppm or less concerning potassium concentration in interlayer film.

more preferably, sodium concentration 0.5 ppm or more 15ppm or less, potassium concentration is 0.5 ppm or more 100ppm or less.

【0046】

When sodium content in above-mentioned interlayer film 50 ppm, potassium content exceeds 100 ppm, in order water molecule which gathers in periphery of sodium element and potassium element to grow to size which visualization is done, there are times when whitening becomes remarkable.

sodium content in above-mentioned interlayer film and as for manufacturing the interlayer film which in each case of potassium content is less than 0.5 ppm, the step which washes remains sodium element or potassium element with



に長くしたり、使用する水や原材料等の精製度を上げたりする処置が必要となり、多大な時間と費用を要することとなり、実用上、好ましくない場合がある。

【0047】

上記中間膜中のナトリウム濃度及びカリウム濃度は、ICP 発光元素分析によって定量することができる。

上記ICP発光元素分析は、試料を硫酸と硝酸で加熱・分解し、分解物を超純水で定容した後、ICP-AES法によって定量する方法である。

【0048】

上記ナトリウム及び/又はカリウムの混入は、例えばポリビニルアセタール樹脂の調製において、反応のために使用した硫酸、塩酸等の酸触媒を中和するために、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸カリウム、水酸化カリウム等のナトリウム元素又はカリウム元素を含んだ中和剤を用いたことに由来する。

【0049】

上記ポリビニルアセタール樹脂の製造方法において、中和工程は、その前の工程であるポリビニルアセタール樹脂の生成反応において不可欠な塩酸(HCl)のような酸触媒が、樹脂中に残留して樹脂自身の劣化を引き起こすことを防ぐことができる。

【0050】

上記中和剤としては、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩を使用することができる。

アルカリ土類金属は、アルカリ金属と異なり、中間膜中に多量に残留していても高湿度下における白化を抑制することができる点で好ましい。

【0051】

上記アルカリ土類金属塩としては、例えば、炭酸水素マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等のマグネシウム塩；水酸化バリウム等のバリウム塩；水酸化カルシウム等のカルシウム塩等が挙げられる。

【0052】

上記ナトリウム及び/又はカリウムの混入は、接着力調整剤としてカルボン酸やオクチル酸等の

manufacturing resin treatment which lifts water and raw material or other purity which it makes long in unusual, uses to become necessary, come to point of with requiring great time and money, in regard to utility, There are times when it is not desirable.

【0047】

sodium concentration and potassium concentration in above-mentioned interlayer film quantification is possible with ICP light emitting elemental analysis.

Above-mentioned ICP light emitting elemental analysis with sulfuric acid and nitric acid heats & disassembles specimen, decomposition product with ultrapure water fixed after forgiving, it is a method which quantification is done with ICP-AES method.

【0048】

Mixture of above-mentioned sodium and/or potassium in order to neutralize sulfuric acid, hydrochloric acid or other acid catalyst which is used for reacting at time of manufacturing for example polyvinyl acetal resin, derives in using neutralizing agent which includes sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, sodium acetate, sodium hydroxide, potassium carbonate, potassium hydrogen carbonate, potassium acetate, potassium hydroxide or other sodium element or potassium element.

【0049】

In manufacturing method of above-mentioned polyvinyl acetal resin, acid catalyst like indispensable hydrochloric acid (HCl) in production reaction of polyvinyl acetal resin which is a step before that, remaining in resin, to prevent fact that deterioration of resin itself is caused it is possible neutralization step.

【0050】

As above-mentioned neutralizing agent, alkali metal salt and alkaline earth metal salt can be used.

As for alkaline earth metal, unlike alkali metal, in interlayer film in large amount having remained, it is desirable in point which can control whitening in under high humidity.

【0051】

As above-mentioned alkaline earth metal salt, you can list for example magnesium hydrogen carbonate, magnesium hydroxide, basic magnesium carbonate or other magnesium salt; barium hydroxide or other barium salt; calcium hydroxide or other calcium salt etc.

【0052】

As for mixture of above-mentioned sodium and/or potassium, when carboxylic acid and the octanoic acid or other sodium

ナトリウム塩又はカリウム塩等を添加する場合、使用した水や原材料、特にポリビニルアルコール等にナトリウム元素又はカリウム元素が含有されており、これらが中間膜に残存する場合によっても起こる。

【0053】

上記純水中に含有されるアルカリ金属は、例えば、イオン交換水を使用することによって、1ppm以下に削減することが可能である。

これに対して、ポリビニルアルコール中に含有されるアルカリ金属は、ポリビニルアルコール原料の製造工程において、ポリ酢酸ビニルを鹼化する際に生成する酢酸ナトリウムに由来するものであり、含有量は、通常 0.4~1.5 重量%である。

【0054】

従って、酢酸ナトリウムの含有量が0.4重量%以下であるポリビニルアルコール原料を使用することによって、樹脂中に含有される洗浄困難なナトリウム元素を削減でき、洗浄強化等によって安定してナトリウム元素を 50ppm 以下にすることができる。

【0055】

上記ポリビニルアセタール樹脂の製造方法において、上記中和工程を行わずに、ポリビニルアセタール樹脂を pH5 以上になるまで水洗し、更に 60 deg C 以下で乾燥することにより行うこともできる。

pH5 以上になるまで十分に水洗を行うことによって、得られる樹脂膜の白化の原因となるアルカリ金属含有量を所定量以下に抑えることができる。

また、60 deg C 以下という比較的低温で乾燥することにより、アルカリ金属の混入と酸触媒の残留による樹脂劣化を防止するとともに、乾燥装置の酸による腐食を防止することができる。

乾燥方法は常法で良いが、特に真空乾燥法が効率的で優れている。

【0056】

上記水洗工程において、40 deg C 以上の水で洗浄することが好ましい。

スラリー中の樹脂が 40 deg C 以上で膨潤することに注目し、洗浄時に用いる水の温度を 40 deg C 以上にするにより洗浄効率を上げ、アルカリ金属の混入や酸触媒の残留による樹脂

salt or potassium salt etc is added as adhesion strength regulation agent, sodium element or potassium element is contained in water, and raw material, especially poly vinyl alcohol etc which are used when these remain in interlayer film, depending, happens.

【0053】

As for alkali metal which is contained in above-mentioned pure water, by fact that for example deionized water is used, it is possible to reduce in 1 ppm or less.

Vis-a-vis this, as for alkali metal which is contained in poly vinyl alcohol, when saponification doing polyvinyl acetate in production step of poly vinyl alcohol starting material, being something which derives in sodium acetate which is formed, as for content, they are usually 0.4 - 1.5 weight %.

【0054】

Therefore, by fact that poly vinyl alcohol starting material where content of sodium acetate is 0.4 weight % or less is used, be able to reduce washing difficult sodium element which is contained in resin, stabilizing with washing strengthening, etc it can designate sodium element as 50 ppm or less.

【0055】

In manufacturing method of above-mentioned polyvinyl acetal resin, without doing the above-mentioned neutralization step, until it becomes pH 5 or greater, water wash it does polyvinyl acetal resin, it is possible also to do furthermore by drying with 60 deg C or less.

Until it becomes pH 5 or greater, it can hold down alkali metal content which becomes cause of whitening of resin film which is acquired by fact that water wash is done in satisfactory, to predetermined amount or less.

In addition, as resin degradation is prevented with mixture of alkali metal and remains of acid catalyst by drying with relatively low temperature, 60 deg C or less, corrosion can be prevented with acid of drying equipment.

drying method is good being conventional method, but especially vacuum drying method being the efficient, it is superior.

【0056】

In above-mentioned water wash step, it is desirable to wash with water of 40 deg C or greater.

resin in slurry being 40 deg C or greater, is in order you observe to the swelling doing, when washing increase cleaning efficiency by designating temperature of water which is used as 40 deg C or greater to prevent resin

劣化を防止するためである。

洗浄時に 40 deg C 以上、好ましくは 40~60 deg C の洗浄水を用いることにより、スラリー中の樹脂が膨潤し、樹脂中に取り込まれている酸(HCl)及びその中和物(アルカリ金属含有物)が容易に洗い流され、洗浄効率を向上させることができる。

洗浄水が 40 deg C より低いと、樹脂が十分に膨潤せず、効果は上がりにくい。

また、洗浄水が 60 deg C より高い場合には、樹脂の軟化が起こり、粒子同士が合着してブロックの形成が見られ、安定した粒子径のものが得られないことがあるとともに、60 deg C の水と比較して大幅な効果の向上が期待できず、エネルギー的にも無駄となる。

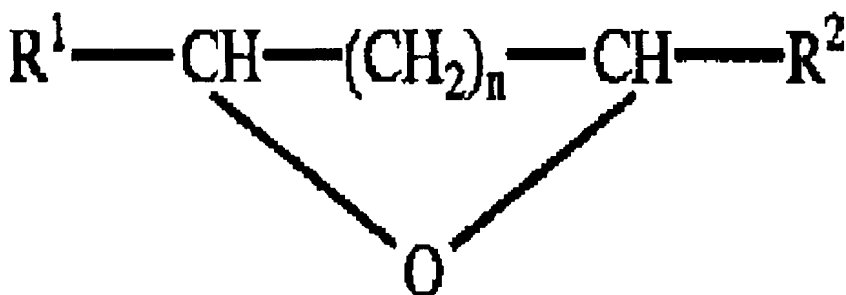
【0057】

上記ナトリウム及びカリウムの混入を防ぐために、ポリビニルアルコール、塩酸触媒及びアルデヒドをアセタール化反応させてポリビニルアセタール樹脂を合成するに際して、反応の停止剤及び塩酸除去剤としてエポキシドを使用してポリビニルアセタール樹脂を得、その後、膜形成を行う方法を挙げることができる。

上記エポキシドとしては、下記一般式(I)で表される

【0058】

【化 1】



【0059】

(R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、水素又はアルキル基を表す。n は 0~3 の整数を表す。) 1,2-エポキシドのほか、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の 1,3-エポキシド、1,4-エポキシド、1,5-エポキシド等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上併用してもよい。

degradation with mixture of alkali metal and remains of acid catalyst .

When washing resin in slurry swelling does by using wash water of 40 deg C or greater , preferably 40~60deg C, acid which is taken in in resin (HCl ) and its neutral substance (alkali metal containing compound ) is washed away easily, cleaning efficiency can improve.

When wash water is lower than 40 deg C, resin swelling does not doin satisfactory , effect is difficult to rise.

In addition, when wash water is higher than 60 deg C, softening of the resin particle blocking formation of block as there are times when those of particle diameter which is stabilized are not acquired, to happen, doing and be seen, not be able to expect improvement of large effect by comparison with water of 60 deg C, also energetically becomes waste .

【0057】

Above-mentioned sodium and in order to prevent mixture of the potassium , acetalization reaction doing poly vinyl alcohol , hydrochloric acid catalyst and aldehyde , when it synthesizes polyvinyl acetal resin , using epoxide as terminating agent and hydrochloric acid remover of reaction, you obtain polyvinyl acetal resin , after that, you can also list method which does film formation .

As above-mentioned epoxide , with below-mentioned General Formula (I ) it is displayed

【0058】

【Chemical Formula 1】

【0059】

(R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> display hydrogen or alkyl group . n displays integer 0 - 3 . ) 1 and 2 -epoxide you can list other things and trimethylene oxide , tetrahydrofuran , tetrahydropyran or other 1, 3- epoxide , 1, 4- epoxide , 1, 5-epoxide , etc the one, two or more kinds are possible to jointly use these.

エポキシドとしては、特に、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド等が好ましい。

## 【0060】

上記エポキシドの使用量としては、反応の停止及び塩酸除去を行うことができる有効量を使用することができる。

上記エポキシドを使用する方法は、塩酸触媒の中和剤に代えて、エポキシドを用いてアセタール化反応を停止させ、更に塩酸を除去することにより、アルカリ金属の混入、また、酸触媒の残留による樹脂の劣化を防止することができる。

## 【0061】

本発明においては、合わせガラス用中間膜は、高湿度下における白化をより効果的に防ぐために、分散剤を添加してなるものであることが好ましい。

上記分散剤を添加することによって、ポリビニルアセタール樹脂中や可塑剤中に存在するナトリウム化合物やカリウム化合物等を分散することができ、これらの元素の粒子径を小さくすることができる。

## 【0062】

上記分散剤としては、ナトリウム塩及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物、並びに、樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸及び樹脂及び可塑剤に相溶するアミンが挙げられる。

## 【0063】

上記ナトリウム塩及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物は、ナトリウム塩及びカリウム塩等の金属塩の周囲を疎水化することにより水を近づきにくくするため、上記ポリビニルアセタール樹脂が吸湿しても、得られる合わせガラス用中間膜の白化を抑制することができる。

## 【0064】

上記ナトリウム及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン四酢酸、サリチルアルデヒド、サリチル酸、サリチルアニリド、シュウ酸、1,10-フェナントロリン、アセチルアセトン、8-ヒドロキシキノリン、ジメチルグリオキシム、1,1-シクロヘキサン二酢酸、サリチルアルドキシム、グリシン等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

As epoxide , especially, ethylene oxide and propylene oxide etc are desirable.

## 【0060】

As amount used of above-mentioned epoxide , effective amount which can stop reaction remove hydrochloric acid can be used.

As for method which uses above-mentioned epoxide , replacing to neutralizing agent of hydrochloric acid catalyst , stopping acetalization reaction making use of epoxide , furthermore by removing hydrochloric acid , mixture of alkali metal , in addition, it can prevent deterioration of resin with remains of the acid catalyst .

## 【0061】

Regarding to this invention, as for interlayer for laminated glass , adding dispersant in order to prevent from whitening in under high humidity in effective , it is undesirable to be something which becomes.

By fact that above-mentioned dispersant is added, it is possible, can make particle diameter of these element small to disperse sodium compound and the potassium compound etc which exist in polyvinyl acetal resin and in plasticizer .

## 【0062】

As above-mentioned dispersant , you can list organic acid which is mixed to compound , and resin and plasticizer which can form sodium salt and the potassium salt and complex and amine which is mixed to resin and the plasticizer .

## 【0063】

compound which can form above-mentioned sodium salt and potassium salt and complex in order water to make difficult to get near by the hydrophobicizing doing periphery of sodium salt and potassium salt or other metal salt , above-mentioned polyvinyl acetal resin doing absorbed moisture , can control whitening of interlayer for laminated glass which is acquired.

## 【0064】

As compound which can form above-mentioned sodium and potassium salt and complex especially it is not limited, can list for example ethylenediamine tetraacetic acid , salicyl aldehyde , salicylic acid , salicylanilide , oxalic acid , 1, 10-phenanthroline , acetylacetone , 8-hydroxy quinoline , dimethyl glyoxime , 1, 1- cyclohexane diacetic acid , salicyl aldoxime , glycine etc.

It is possible to use these with alone , to jointly use 2 kinds or more is possible.

## 【0065】

上記ナトリウム及びカリウム塩と錯体を形成する化合物の添加量は、ポリビニルアセタール樹脂に残留する金属塩の量によるが、上記ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.02~2 重量部であることが好ましい。

0.02 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分となることがあり、2 重量部を超えると、上記ポリビニルアセタール樹脂との相溶性が不良となり透明性に問題が生じる場合がある。

より好ましくは、0.05~1 重量部である。

## 【0066】

上記分散剤としては、樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸及び樹脂及び可塑剤に相溶するアミンを用いることもできる。

上記樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸としては、スルホン酸、カルボン酸、リン酸、硝酸等の単量体酸、ポリスルホン酸、ポリカルボン酸等の高分子酸等が挙げられ、なかでもスルホン酸、カルボン酸及びリン酸が好ましい。

これらは単独で用いられてもよいし、2 種以上併用されてもよい。

## 【0067】

上記樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸として、より好ましくは、炭素数が 2~21 であるスルホン酸、炭素数が 2~20 であるカルボン酸、及び、下記一般式(II)で表されるリン酸からなる群より少なくとも 1 種を用いることである。

## 【0068】

## 【化 2】

## 【0065】

As for addition quantity of compound which can form above-mentioned sodium and potassium salt and complex, at quantity of metal salt which remains in polyvinyl acetal resin, being 0.02 - 2 parts by weight vis-a-vis the above-mentioned polyvinyl acetal resin 100 parts by weight, is desirable.

0.02 When it is under parts by weight, when there are times when preventing effect of whitening becomes unsatisfactory with absorbed moisture, exceed 2 parts by weight, the compatibility of above-mentioned polyvinyl acetal resin becomes defect and there are times when problem occurs in transparency.

It is a more preferably, 0.05~1 part by weight.

## 【0066】

As above-mentioned dispersant, it is possible also to use organic acid which is mixed to resin and plasticizer and amine which is mixed to resin and plasticizer.

You can list sulfonic acid, carboxylic acid, phosphoric acid, nitric acid or other monomer acid, polysulfonic acid, polycarboxylic acid or other polymer acid etc as above-mentioned resin and organic acid which is mixed to plasticizer, sulfonic acid, carboxylic acid and phosphoric acid are desirable even among them.

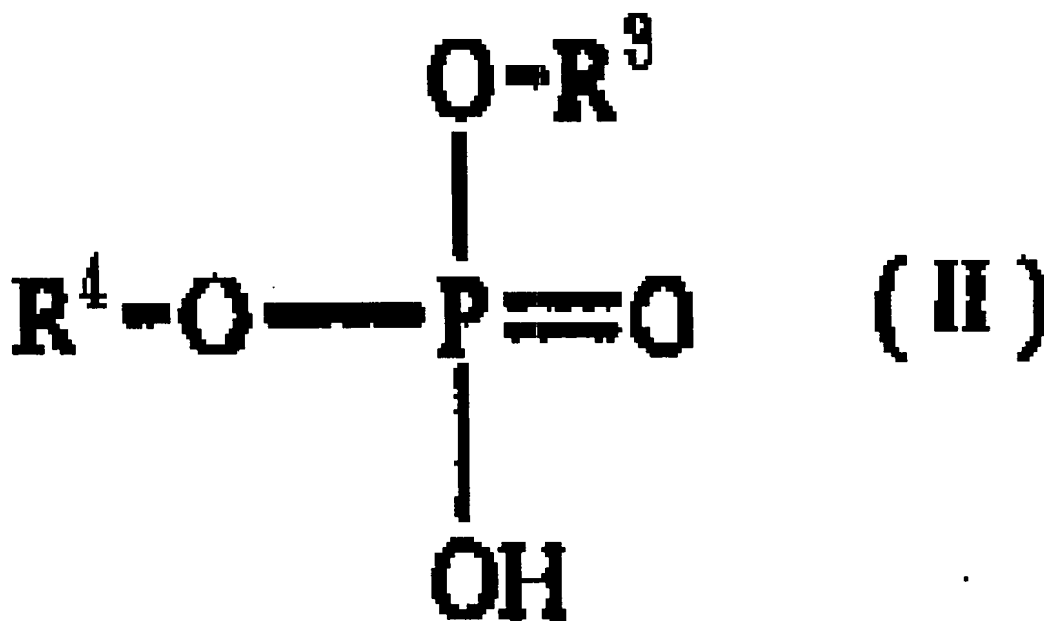
These may be used with alone and, 2 kinds or more it is possible to be jointly used.

## 【0067】

sulfonic acid, carbon number where more preferably, carbon number is 2 - 21 as above-mentioned resin and organic acid which is mixed to plasticizer, 2 - 20 is to use at least 1 kind from group which consists of phosphoric acid which is displayed with the carboxylic acid, and below-mentioned General Formula (II) which are.

## 【0068】

## [Chemical Formula 2]



【0069】

(式中、 $\text{R}^3$  は、炭素数が 1~18 である脂肪族系炭化水素基、又は、炭素数が 1~18 である芳香族系炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数が 1~18 である脂肪族系炭化水素基、又は、炭素数が 1~18 である芳香族系炭化水素基を表す。)

【0070】

上記炭素数が 2~21 であるスルホン酸において、炭素数が 2 未満であると、親水性が高くなり、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなり、分散が不充分となることがあり、炭素数が 21 を超えると、疎水性となってポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなり、相分離をおこすおそれがある。

より好ましくは、炭素数が 7~18 のものである。

【0071】

上記炭素数が 2~21 であるスルホン酸としては、脂肪族系のもの、芳香族系のもの等を用いることができる。

上記炭素数が 2~21 であるスルホン酸としては特に限定されず、例えば、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アルキル基の炭素数が 2~21 であるアルキルスルホン酸、アルキル基の炭素数が 2~15 であるアルキルベンゼンスルホ

【0069】

(In Formula, as for  $\text{R}^3$ , carbon number 1 - 18 aliphatic type hydrocarbon group, or the carbon number which are 1 - 18 aromatic type hydrocarbon group which is displayed. As for  $\text{R}^4$ , hydrogen atom, carbon number 1 - 18 aliphatic type hydrocarbon group, or carbon number which are 1 - 18 aromatic type hydrocarbon group which is displayed.)

【0070】

When carbon number is under 2 in sulfonic acid where above-mentioned carbon number is 2 - 21, hydrophilicity becoming high, compatibility of polyvinyl acetal resin is bad either, when there are times when dispersion becomes unsatisfactory, the carbon number exceeds 21, becoming hydrophobicity, there is a possibility compatibility of polyvinyl acetal resin being bad or, causing phase separation.

more preferably, carbon number is thing 7 - 18.

【0071】

As sulfonic acid where above-mentioned carbon number is 2 - 21, those of the aliphatic type. Those etc of aromatic type can be used.

As sulfonic acid where above-mentioned carbon number is 2 - 21 especially it is not limited, carbon number of alkyl sulfonic acid, alkyl group where carbon number of for example benzenesulfonic acid, naphthalene sulfonic acid, alkyl group is 2 - 21 2 - 15 2 - 11 with alkyl naphthalene sulfonic acid etc

ン酸、アルキル基の炭素数が 2~11 であるアルキルナフタレンスルホン酸等であり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、樟脳スルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、メシチレンスルホン酸等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0072】

上記炭素数が 2~21 であるスルホン酸の添加量は、上記ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~2 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になる場合があり、2 重量部を超えると、樹脂の劣化を促進したり、該スルホン酸自身が白化の原因となる場合がある。

より好ましくは、0.03~1 重量部である。

【0073】

上記炭素数が 2~20 のカルボン酸においては、炭素数が 2 未満であると、親水性が高くなってポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなり、分散が不十分となる場合があり、炭素数が 20 を超えると、疎水性となってポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなり、相分離をおこすおそれがある。

より好ましくは、炭素数が 6~14 のものである。

【0074】

上記炭素数が 2~20 であるカルボン酸としては、脂肪族系のもの、芳香族系のもの等を用いることができる。

また、ジカルボン酸であってもよい。

上記炭素数が 2~20 であるカルボン酸としては特に限定されず、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、オクタン酸、2-エチルヘキシル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、オレイン酸、安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸、1,1-シクロヘキサン二酢酸、サリチル酸等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0075】

上記炭素数が 2~20 であるカルボン酸の添加量

which is, concretely, the p-toluenesulfonic acid, dodecylbenzene sulfonic acid, camphor sulfonic acid, hydroxypropane sulfonic acid, mesitylene sulfonic acid etc it can list carbon number of alkylbenzene sulfonic acid, alkyl group which is.

It is possible to use these with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0072】

As for addition quantity of sulfonic acid where above-mentioned carbon number is 2 -21, it is desirable to be 0.01 - 2 parts by weight vis-a-vis above-mentioned polyvinyl acetal resin 100parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when with the absorbed moisture preventing effect of whitening becomes unsatisfactory, exceed 2 parts by weight, deterioration of resin is promoted, there are times when said sulfonic acid itself becomes cause of whitening.

It is a more preferably, 0.03~1 part by weight.

【0073】

When above-mentioned carbon number carbon number is under 2 regarding carboxylic acid 2- 20, hydrophilicity becoming high, compatibility of polyvinyl acetal resin is bad either, when there are times when dispersion becomes unsatisfactory, carbon number exceeds 20, becoming hydrophobicity, there is a possibility compatibility of polyvinyl acetal resin being bad or, causing phase separation.

more preferably, carbon number is thing 6 - 14.

【0074】

Above-mentioned carbon number 2 - 20 as carboxylic acid which is, those of the aliphatic type. Those etc of aromatic type can be used.

In addition, it is good even with dicarboxylic acid.

Above-mentioned carbon number 2 - 20 as carboxylic acid which is especially it is not limited, can list for example acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, isobutyric acid, 2-ethylbutyric acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, lauric acid, myristic acid, stearic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, adipic acid, pimelic acid, sebacic acid, oleic acid, benzoic acid, toluic acid, naphthoic acid, 1, 1-cyclohexane diacetic acid, salicylic acid etc.

It is possible to use these with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0075】

Above-mentioned carbon number 2 - 20 as for addition

は、上記ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~3 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になる場合があり、3 重量部を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、透明性に問題が生じたり、樹脂の劣化を促進したりするおそれがある。

より好ましくは、0.05~1 重量部である。

【0076】

上記一般式(II)で表されるリン酸の  $R^3$  及び  $R^4$  において、上記脂肪族系炭化水素基又は上記芳香族系炭化水素基の炭素数が 18 を超えると、疎水性となってポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなることもある。

より好ましくは、炭素数が 6~12 である。

【0077】

上記一般式(II)で表されるリン酸としては特に限定されず、一般に用いられるリン酸が使用でき、具体的には、例えば、メチルリン酸、エチルリン酸、プロピルリン酸、イソプロピルリン酸、ブチルリン酸、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸、イソデシルリン酸、フェニルリン酸、ジメチルリン酸、ジエチルリン酸、ジイソプロピルリン酸、ジオクチルリン酸、ジフェニルリン酸、ジベンジルリン酸等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0078】

上記一般式(II)で表されるリン酸の添加量は、上記ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~2 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になることがあり、2 重量部を超えると、樹脂の劣化を促進したり、該リン酸自身が白化の原因となる場合がある。

より好ましくは、0.03~1 重量部である。

【0079】

quantity of carboxylic acid which is, being 0.01 - 3 parts by weight vis-a-vis above-mentioned polyvinyl acetal resin 100 parts by weight, is desirable.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when with the absorbed moisture preventing effect of whitening becomes unsatisfactory, exceed 3 parts by weight, the compatibility of resin becomes defect, there is a possibility problem occurring in transparency, promoting deterioration of resin.

It is a more preferably, 0.05~1 part by weight.

【0076】

When above-mentioned aliphatic type hydrocarbon group or carbon number of above-mentioned aromatic type hydrocarbon group exceeds 18 in  $R^{3<sup>3</sup>}$  and  $R^{4<sup>4</sup>}$  of phosphoric acid which is displayed with above-mentioned General Formula (II), becoming hydrophobicity, there are times when compatibility of polyvinyl acetal resin becomes bad.

more preferably, carbon number is 6 - 12.

【0077】

As phosphoric acid which is displayed with above-mentioned General Formula (II) especially not can be limited, be able to use phosphoric acid which is used generally, concretely, you can list for example methyl phosphoric acid, ethyl phosphoric acid, propyl phosphoric acid, isopropyl phosphoric acid, butyl phosphoric acid, lauryl phosphate, stearyl phosphate, 2-ethylhexyl phosphoric acid, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, isodecyl phosphoric acid, phenyl phosphoric acid, dimethyl phosphoric acid, diethyl phosphoric acid, diisopropyl phosphoric acid, dioctyl phosphoric acid, biphenyl phosphoric acid, dibenzyl phosphoric acid etc.

It is possible to use these with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0078】

As for addition quantity of phosphoric acid which is displayed with the above-mentioned General Formula (II), it is desirable to be 0.01 - 2 parts by weight vis-a-vis above-mentioned polyvinyl acetal resin 100 parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when with the absorbed moisture preventing effect of whitening becomes unsatisfactory, exceed 2 parts by weight, deterioration of resin is promoted, there are times when said phosphoric acid itself becomes cause of whitening.

It is a more preferably, 0.03~1 part by weight.

【0079】



上記樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸は、樹脂及び可塑剤に相溶するアミンと合わせて使用するものである。

上記樹脂及び可塑剤に相溶するアミンは、下記一般式(III)で表されるものを好適に使用することができる。

【0080】

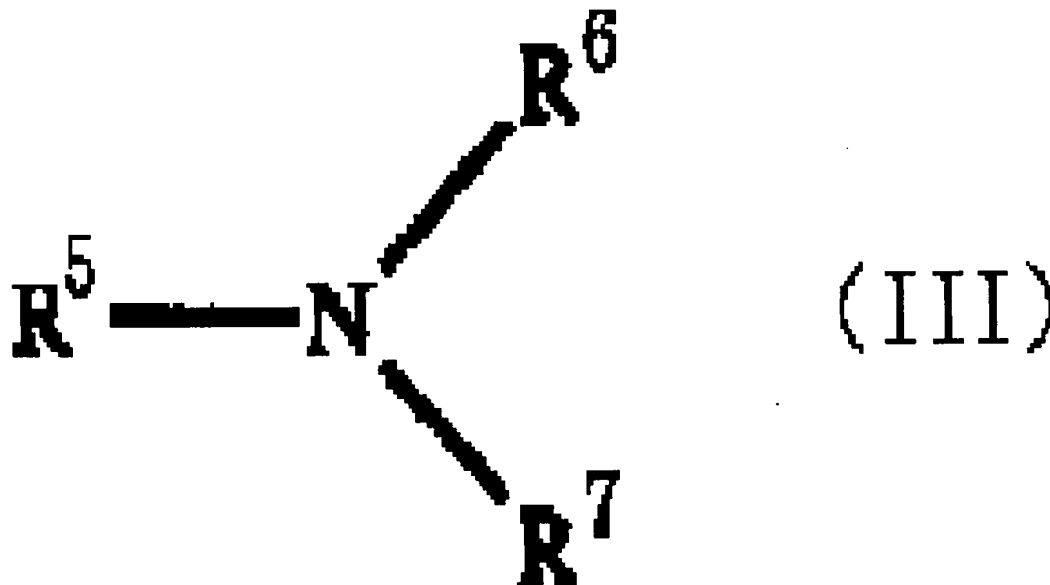
【化3】

Above-mentioned resin and organic acid which is mixed to plasticizer adjusting to amine which is mixed to resin and plasticizer are something which is used.

Above-mentioned resin and amine which is mixed to plasticizer can use those which are displayed with below-mentioned general formula (III) for ideal.

[0080]

[Chemical Formula 3]



【0081】

(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、それぞれ、水素原子、炭素数が 1~20 である脂肪族系炭化水素基、又は、炭素数が 1~20 である芳香族系炭化水素基である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、同一であってもよく、異なっているもよい。)

【0082】

上記脂肪族系炭化水素基又は上記芳香族系炭化水素基の炭素数が20を超えると、疎水性となつてポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪くなることがある。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>のうちいずれか1つは長鎖であることが好ましく、より好ましくは、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が水素原子、炭素数1~2である炭化水素基、R<sup>7</sup>が炭素数6~16の炭化水素基である。

[0081]

(In Formula, as for R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup>, aliphatic type hydrocarbon group, or carbon number where respectively, hydrogen atom, carbon number is 1 - 20 are aromatic type hydrocarbon group which is. R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> may be same, to differ are possible. )

[0082]

When above-mentioned aliphatic type hydrocarbon group or carbon number of above-mentioned aromatic type hydrocarbon group exceeds 20, becoming hydrophobicity, there are times when compatibility of polyvinyl acetal resin becomes bad.

As for inside any one of R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> it is desirable to be a long chain, hydrocarbon group, R<sup>7</sup> where more preferably, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are hydrogen atom, carbon number 1~2 is hydrocarbon group of carbon number 6~16.

【0083】

上記一般式(III)で表されるアミンとしては、例えば、1, 2 及び 3 級のアルキルアミン、アニリン等の芳香族アミン、ピリジン等の含窒素複素環式化合物等が挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、アニリン、トリイジン、ナフチルアミン等の 1 級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、N-メチルアニリン等の 2 級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N,N-ジメチルデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン等の 3 級アミン等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0084】

上記一般式(III)で表されるアミンの添加量は、樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸として炭素数が 2~21 であるスルホン酸を使用する場合、ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~2 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になることがあり、2 重量部を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、透明性に問題が生じたり、中間膜が着色したりすることがある。

より好ましくは、0.02~1 重量部である。

【0085】

上記樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸として炭素数が 2~20 であるカルボン酸を使用する場合、一般式(III)で表されるアミンの添加量は、ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~3 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分となることがあり、3 重量部を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、透明性に問題が生じたり、中間膜が着色したりすることがある。

より好ましくは、0.05~1 重量部である。

【0086】

上記樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸として上記一般式(II)で表されるリン酸を使用する場

【0083】

You can list for example 1, 2 and alkyl amine, aniline or other aromatic amine, pyridine or other nitrogen-containing heterocyclic compound etc of ternary as amine which is displayed with above-mentioned general formula (III), concretely, can list methylamine, ethylamine, propyl amine, hexyl amine, octylamine, decyl amine, dodecyl amine, tetradecyl amine, aniline, toluidine, naphthyl amine or other primary amine; dimethyl amine, diethylamine, dipropyl amine, dihexyl amine, dioctyl amine, N-methylaniline or other secondary amine; trimethyl amine, triethylamine, N, N-dimethyl hexyl amine, N, N-dimethyl octylamine, N, N-dimethyl decyl amine, N, N-dimethyl dodecyl amine, N, N-dimethyl aniline, pyridine or other tertiary amine etc.

It is possible to use these with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0084】

As for addition quantity of amine which is displayed with the above-mentioned general formula (III), when sulfonic acid where carbon number is 2 - 21 as organic acid which is mixed to resin and plasticizer is used, it is desirable to be 0.01 - 2 parts by weight vis-a-vis polyvinyl acetal resin 100 parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when with the absorbed moisture preventing effect of whitening becomes unsatisfactory, exceed 2 parts by weight, the compatibility of resin becomes defect, problem occurs in transparency, there are times when interlayer film colors.

It is a more preferably, 0.02~1 part by weight.

【0085】

When carbon number 2 - 20 carboxylic acid which is used as the above-mentioned resin and organic acid which is mixed to plasticizer, as for addition quantity of amine which is displayed with general formula (III), it is desirable to be 0.01 - 3 parts by weight vis-a-vis polyvinyl acetal resin 100 parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when preventing effect of whitening becomes unsatisfactory with absorbed moisture, exceed 3 parts by weight, the compatibility of resin becomes defect, problem occurs in transparency, there are times when interlayer film colors.

It is a more preferably, 0.05~1 part by weight.

【0086】

When phosphoric acid which is displayed with above-mentioned General Formula (II) as above-mentioned

合、一般式(III)で表されるアミンの添加量は、ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~2 重量部であることが好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になることがあり、2 重量部を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、透明性に問題が生じたり、中間膜が着色したりすることがある。

より好ましくは、0.05~1 重量部である。

【0087】

上記有機酸やアミンは、上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度や上記可塑剤の種類に応じて、分子構造や分子量を適宜選択して用いられることが好ましい。

【0088】

上記分散剤として用いられる樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸及び樹脂及び可塑剤に相溶するアミンは、それぞれ、スルホニルイオン、カルボキシルイオン、リン酸イオン、及び、アンモニウムイオン等のイオンとなり、ポリビニルアセタール樹脂中に存在する粒子状の金属塩の表面に作用して、この金属塩を構成する金属イオン及びその対イオンと結合する。

そして、製膜時に樹脂を混練することにより、これらイオンが結合した金属塩が樹脂中に分散され、その結果として、粒子状の金属塩は小さくなるか又は消滅する。

このため、水の局所的な凝集が抑制され、ポリビニルアセタール樹脂が吸湿しても、得られる合わせガラス用中間膜の白化を抑制することができる。

また、上記分散剤として用いられる樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸のうち、特にリン酸においては、樹脂とガラスのカップリング剤の役割をも果たし、吸湿しても膜とガラスが剥離しにくい性質を持つので、合わせガラス周辺部の吸湿による剥離を抑制することができる。

【0089】

本発明において、合わせガラス用中間膜は、接着剤調整剤として、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

【0090】

resin and organic acid which is mixed to plasticizer is used, as for addition quantity of amine which is displayed with general formula (III), it is desirable to be 0.01 - 2 parts by weight vis-a-vis polyvinyl acetal resin 100 parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, when there are times when with the absorbed moisture preventing effect of whitening becomes unsatisfactory, exceed 2 parts by weight, the compatibility of resin becomes defect, problem occurs in transparency, there are times when interlayer film colors.

It is a more preferably, 0.05~1 part by weight.

【0087】

As for above-mentioned organic acid and amine, selecting molecular structure and molecular weight appropriately according to degree of acetal formation of the above-mentioned polyvinyl acetal resin and types of above-mentioned plasticizer, it is desirable to be used.

【0088】

organic acid which is mixed to resin and plasticizer which are used as above-mentioned dispersant and amine which is mixed to resin and plasticizer, respectively, become sulfonyl ion, carboxyl ion, phosphate ion, and [ammonium] or other ion, operating surface of particulate metal salt which exists in polyvinyl acetal resin, connect this metal salt with metal ion and its counterion which configuration are done.

metal salt which these ion connect and, by kneading resin at the time of film manufacture, is dispersed in resin, becomes small as the result, elimination does particulate metal salt.

Because of this, localized cohesion of water is controlled, the whitening of interlayer for laminated glass which polyvinyl acetal resin does is acquired absorbed moisture, can be controlled.

In addition, to carry out also role of coupling agent of resin and glass among organic acid which are mixed to resin and plasticizer which are used as above-mentioned dispersant, regarding especially phosphoric acid, absorbed moisture doing, because it has property where film and glass are difficult to peel off, you can control exfoliation with absorbed moisture of laminated glass periphery.

【0089】

Regarding to this invention, as for interlayer for laminated glass, it is desirable from the group which consists of alkali metal salt and alkaline earth metal salt as adhesion strength regulation agent, to contain at least 1 kind which is selected.

【0090】

上記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩としては特に限定されず、例えば、カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。

上記塩としては、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸、蟻酸等のカルボン酸等の有機酸；塩酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。

【0091】

上記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩としては、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ金属塩及び炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ土類金属塩であることがより好ましい。

更に好ましくは、炭素数 6~10 のカルボン酸又はジカルボン酸のマグネシウム塩である。

【0092】

上記カルボン酸又はジカルボン酸のマグネシウム塩としては特に限定されず、例えば、2-エチル酪酸マグネシウム、吉草酸マグネシウム、ヘキサノ酸マグネシウム、ヘプタン酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウム、ノナン酸マグネシウム、デカン酸マグネシウム、グルタル酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウム等が挙げられる。

【0093】

上記炭素数 6~10 のカルボン酸又はジカルボン酸のマグネシウム塩は、膜中で電離せずに塩の形で存在し、水分子を引き寄せることにより、中間膜とガラスとの間の接着力を抑えることが可能になっていると考えられ、このことにより、得られる合わせガラスの耐貫通性能を良好なものとする事ができる。

更に、膜中で凝集することなく膜表面に高濃度に分布するため、少量で接着力調整効果を示すとともに、吸湿時の過度の白化を起こすこともないので、好ましいものである。

【0094】

上記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、粒径が  $3\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $1\mu\text{m}$  以下である。

$3\mu\text{m}$  を超えると、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩の周辺に集合した水分子が可視化される大きさにまで成長するため、白化が顕著になり、好ましくない場合がある。

【0095】

As above-mentioned alkali metal salt and alkaline earth metal salt especially it is not limited, can list for example potassium, sodium, magnesium or other salt.

As above-mentioned salt, you can list octanoic acid, hexanoic acid, butanoic acid, acetic acid, formic acid or other carboxylic acid or other organic acid; hydrochloric acid, nitric acid or other inorganic acid.

【0091】

As above-mentioned alkali metal salt and alkaline earth metal salt, it is more desirable to be a alkali metal salt of organic acid of carbon number 5~16 and a alkaline earth metal salt of organic acid of the carbon number 5~16.

Furthermore it is a carboxylic acid of preferably, carbon number 6~10 or a magnesium salt of dicarboxylic acid.

【0092】

As above-mentioned carboxylic acid or magnesium salt of dicarboxylic acid especially it is not limited, can list for example 2-ethylbutyric acid magnesium, magnesium valerate, magnesium hexanoate, magnesium heptanoate, magnesium octanoate, nonanoic acid magnesium, magnesium decanoate, magnesium glutarate, magnesium adipate etc.

【0093】

carboxylic acid of above-mentioned carbon number 6~10 or magnesium salt of dicarboxylic acid, the ionization do in film, exists in form of salt, that it has become possible to hold down adhesion strength between interlayer film and the glass, by drawing water molecule, you can think, you can designate the penetration resistance of laminated glass which because of this, is acquired as satisfactory ones.

Furthermore, in order in film surface distribution to do in high concentration without cohering in film, as adhesive strength-regulating effect is shown with trace, because there are not either times when excessive whitening at time of the absorbed moisture is caused, they are desirable ones.

【0094】

As for above-mentioned alkali metal salt and alkaline earth metal salt, it is desirable for particle diameter to be  $3\mu\text{m}$  or less, it is a more preferably  $1\mu\text{m}$  or less.

When it exceeds  $3\mu\text{m}$ , in order water molecule which gathers in the periphery of alkali metal salt and/or alkaline earth metal salt to grow to size which visualization is done, there are times when whitening becomes remarkable, is not desirable.

【0095】

上記粒径を  $3\mu\text{m}$  以下にするための手段としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアセタール樹脂や可塑剤に溶解し易い化合物を接着剤調整剤として用いる方法、並びに、ポリビニルアセタール樹脂や可塑剤に溶解し難い化合物であっても、ポリビニルアセタール樹脂中や可塑剤中で凝集し難いものを用いる方法、及び、それらを分散させるような分散剤や相溶化剤等を併用する方法等が挙げられる。

## 【0096】

上記配合に溶解し易い化合物としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂としてポリビニルブチラール樹脂を用い、可塑剤としてトリエチレングリコール-2-エチルブチレートを用いる配合の場合、オクタン酸マグネシウム、ネオデカン酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウム等の有機酸塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が好適に用いられる。

## 【0097】

上記配合に溶解し易いカリウム化合物としては、オクタン酸カリウム、ネオデカン酸カリウム、ステアリン酸カリウム等の有機酸のカリウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が好適に用いられる。

## 【0098】

上記配合に溶解し易いナトリウム化合物としては、オクタン酸ナトリウム、ネオデカン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸のナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が好適に用いられる。

## 【0099】

上記配合に溶解し難いものの配合中で凝集し難い化合物としては、例えば、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等の無機酸のマグネシウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が好適に用いられる。

## 【0100】

上記配合に溶解し難い化合物を併用により分散させ得る分散剤や相溶化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エタノール、オクチルアルコール等のアルコール類やオクタン酸、ノナン酸等の長鎖系有機酸類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が好適に用いられる。

## 【0101】

As means in order to designate above-mentioned particle diameter as  $3\mu\text{m}$  or less method of using compound which especially is not limited, is easy to melt in for example polyvinyl acetal resin and plasticizer as adhesion strength regulation agent. And, even with compound which it is difficult to melt in polyvinyl acetal resin and plasticizer, method of using those which are difficult to cohere in polyvinyl acetal resin and in plasticizer. And, you can list method etc which jointly uses dispersant and the kind of compatibilizer etc which disperse those.

## 【0096】

As compound which it is easy to melt in above-mentioned combination, as for example polyvinyl acetal resin in case of combination which uses triethylene glycol-2-ethyl butanoate making use of polyvinyl butyral resin, as plasticizer, you can list magnesium octanoate, magnesium neodecanoate, magnesium adipate or other organic acid salt, etc can use for ideal these one, two or more kinds.

## 【0097】

You can list potassium salt etc of potassium octanoate, neodecanoic acid potassium, potassium stearate or other organic acid as potassium compound which it is easy to melt in above-mentioned combination, can use for ideal these one, two or more kinds.

## 【0098】

You can list sodium salt etc of octanoic acid sodium, neodecanoic acid sodium, sodium stearate or other organic acid as sodium compound which it is easy to melt in above-mentioned combination, can use for ideal these one, two or more kinds.

## 【0099】

You can list magnesium salt etc of for example magnesium chloride, magnesium nitrate or other inorganic acid as compound which is difficult to cohere while combining those which it is difficult to melt in above-mentioned combination, can use for ideal these one, two or more kinds.

## 【0100】

It is not something which especially is limited compound which it is difficult to melt in above-mentioned combination as dispersant and the compatibilizer which can be dispersed due to combined use. You can list for example ethanol, octyl alcohol or other alcohols and octanoic acid, nonanoic acid or other long chain organic acids, etc can use for ideal these one, two or more kinds.

## 【0101】

上記各種方法のなかでも、ポリビニルアセタール樹脂や可塑剤にそれ自体が溶解し易い化合物を用いる方法が最も好ましく、次いで、ポリビニルアセタール樹脂中や可塑剤中で凝集し難い化合物を用いる方法が好ましい。

## 【0102】

上記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩としては、可塑剤としてジエステル系化合物を使用する場合、ジエステル系化合物の酸成分と同構造を有するものであることが好ましい。

可塑剤として使用されるジエステル系化合物の酸成分と類似な構造を有することにより、膜中で安定的にかつ均一に分散して存在することができるので、経時変化を起こすことがない。

## 【0103】

上記可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート(以下、「3GH」ともいう)又はジヘキシルアジペート(以下、「DHA」ともいう)を用いる場合、接着剤調整剤として炭素数 5 又は 6 のカルボン酸の金属塩を含有させることにより、中間膜とガラスとの接着力の経時低下を防止することができ、白化防止と接着力の経時低下防止を両立させることができるので好ましい。

また、同様の理由により、可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(以下、「3GO」ともいう)を用いる場合、炭素数 6~8 のカルボン酸の金属塩が含有されていることが好ましい。

可塑剤としてテトラエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(以下、「4GO」ともいう)を用いる場合、炭素数 6 又は 7 のカルボン酸の金属塩が含有されていることが好ましい。

## 【0104】

上記可塑化されたポリビニルアセタール樹脂の製膜時の熱による加水分解を極力防止するために、トリエチレングリコール-ジ-ヘプタノエート(3G7)やテトラエチレングリコール-ジ-ヘプタノエート(4G7)のような可塑剤に比較し、加水分解を起こし難い 3GH、3GO、4GO のような側鎖タイプの可塑剤又は DHA のようなアジペート系タイプの可塑剤を用いることが好ましい。

## 【0105】

上記 3GH は、中間膜用の可塑剤として永い実績を有するものであり、原料の有機酸成分が側鎖タイプであって、直鎖タイプである 3G7 や 4G7 等に比較し、加水分解を起こし難いという利点を

method which uses compound which that itself is easy to melt in the polyvinyl acetal resin and plasticizer is most desirable even in above-mentioned various method, next, method which uses compound which is difficult to cohere in polyvinyl acetal resin and in plasticizer is desirable.

## 【0102】

As above-mentioned alkali metal salt and alkaline earth metal salt, when diester compound is used as plasticizer, as acid component of diester compound it is desirable to be something which possesses same structure.

In film dispersing and to uniform in stable as plasticizer the acid component and resemblance of diester compound which is used by possessing structure, because it can exist, there are not times when it causes change over time.

## 【0103】

When triethylene glycol -di-2-ethylbutanoate (Below, "3 GH" with you call) or di hexyl adipate (Below, "DHA" with you call) is used as above-mentioned plasticizer, it is to be possible to prevent decrease over time of adhesion strength of the interlayer film and glass by containing metal salt of carboxylic acid of carbon number 5 or 6 as adhesion strength regulation agent, because it can prevent whitening prevention and adhesion strength decrease over time the both achievements, it is desirable.

In addition, when triethylene glycol -di- 2- ethyl hexanoate (Below, "3 GO" with you call) is used with similar reason, as the plasticizer, it is desirable for metal salt of carboxylic acid of carbon number 6~8 to be contained.

When tetraethylene glycol -di- 2- ethyl hexanoate (Below, "4 GO" with you call) is used as plasticizer, it is desirable for metal salt of carboxylic acid of carbon number 6 or 7 to be contained.

## 【0104】

Description above in order forcible prevention to do hydrolysis, triethylene glycol -di- heptanoate (3 G7) and by comparison with plasticizer like tetraethylene glycol -di- heptanoate (4 G7), it is desirable at heat at time of film manufacture of polyvinyl acetal resin which is plasticized to use plasticizer of adipate-based type a plasticizer of side chain type like 3 GH, 3GO, 4GO where the hydrolysis is difficult to happen or like DHA.

## 【0105】

As for above-mentioned 3 GH, being something which possesses long actual result as plasticizer for interlayer film, organic acid component of starting material being side chain type, by comparison with 3 G7 and 4 G7 etc which area

有する。

上記 3GO 又は 4GO は、例えば 3GH に比較し、高沸点であるので製膜時又は合わせ加工時に揮散し難いという利点を有する。

【0106】

上記 3GH、3GO、4GO 及び DHA は、単独で使用してもよく、また、後述する他の可塑剤と併用してもよい。

上記 3GH、3GO、4GO 及び DHA と他の可塑剤との併用割合は、特に限定されるものではないが、他の可塑剤の併用量が上記 3GH、3GO、4GO 及び DHA の可塑剤の 50 重量%未満であることが好ましい。

50 重量%以上であると、上記 3GH、3GO、4GO 及び DHA の有する特性が他の可塑剤により弱められるため、これらに対応して用いられる接着剤調整剤の効果が十分に発揮されなくなることがある。

【0107】

上記の中間膜中の可塑剤を特定のものに設定する際に使用される接着剤調整剤としてのカルボン酸の金属塩は、特に限定されるものではないが、ペンタン酸金属塩(炭素数 5)、ヘキサン酸(2-エチルブタン酸)金属塩(炭素数 6)、ヘプタン酸金属塩(炭素数 7)、オクタン酸金属塩(炭素数 8)等が挙げられ、上記可塑剤の種類に応じて、これらの 1 種又は 2 種以上が好適に用いられる。

上記カルボン酸は直鎖タイプであっても良いし、側鎖タイプであっても良い。

【0108】

上記カルボン酸の炭素数が小さすぎる金属塩であると、得られる中間膜の耐湿性が不十分となって白化現象の発生が大きくなることがあり、逆に、カルボン酸の炭素数が大きすぎる金属塩であると、中間膜とガラスとの接着力の経時低下防止効果が不十分となることがある。

【0109】

上記接着剤調整剤としてのカルボン酸の金属塩は、それぞれ単独で用いられてもよいが、ギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロパン酸マグネシウム、ブタン酸マグネシウムのような

straight chain type , it possesses benefit that hydrolysis is difficult to happen.

Above-mentioned 3 GO or as for 4 GO, by comparison with the for example 3GH, because it is a high boiling point , it possesses benefit that volatilization it is difficult to do at time of film manufacture or time of lamination process .

【0106】

It is possible to use above-mentioned 3 GH, 3GO, 4GO and DHA , with alone , in addition, to jointly use with other plasticizer which it mentions later it is possible.

combined proportion of above-mentioned 3 GH, 3GO, 4GO or DHA and other plasticizer is not something which especially is limited. It is desirable for coured amount of other plasticizer to be the above-mentioned 3 GH, 3GO, 4GO and under 50 weight % of plasticizer of DHA .

When they are 50 weight % or more , above-mentioned 3 GH, 3GO, 4GO and characteristic which DHA has because it is weakened by other plasticizer , corresponding to these, there are times when effect of adhesion strength regulation agent which is used stops being shown in satisfactory .

【0107】

When setting plasticizer in above-mentioned interlayer film to specific ones, metal salt of carboxylic acid as adhesion strength regulation agent which is used is not something which especially is limited. pentanoic acid metal salt (carbon number 5 ), hexanoic acid (2-ethyl butanoic acid ) metal salt (carbon number 6 ), heptanoic acid metal salt (carbon number 7 ), you can list the octanoic acid metal salt (carbon number 8 ), etc you can use for ideal these one, two or more kinds according to types of above-mentioned plasticizer .

Above-mentioned carboxylic acid is good even with straight chain type and, it is good even with side chain type .

【0108】

When it is a metal salt to which carbon number of above-mentioned carboxylic acid is too small, moisture resistance of interlayer film which is acquired becoming the unsatisfactory , there are times when occurrence of whitening phenomenon becomes large, conversely, when it is a metal salt to which carbon number of carboxylic acid is too large, there are times when decrease over time preventing effect of adhesion strength of interlayer film and glass becomes unsatisfactory .

【0109】

metal salt of carboxylic acid as above-mentioned adhesion strength regulation agent may be used respectively with alone , but metal salt adhesion strength regulation agent ; of carboxylic acid of the carbon number 1~4 like formic acid

炭素数 1~4 のカルボン酸の金属塩系接着力調整剤;後述する変性シリコンオイル系接着力調整剤等の他の接着力調整剤と併用されても良い。

#### [0110]

上記アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を接着力調整剤として添加する場合、その添加量は、ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して 0.01~0.2 重量部が好ましい。

0.01 重量部未満であると、接着力調整効果がなくなるため、得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下することがある。

0.2 重量部を超えると、ブリードアウトして得られる合わせガラスの透明性を損なうとともに、中間膜とガラスとの接着力が過度に低下するおそれがある。

より好ましくは、0.03~0.08 重量部である。

#### [0111]

上記アルカリ金属塩がナトリウム塩の場合、特に白化が起こりやすいため、ナトリウム濃度は 50ppm 以下となることが好ましい。

また、上記アルカリ金属塩がカリウム塩の場合も白化が起こりやすいため、カリウム元素濃度は 100ppm 以下となることが好ましい。

#### [0112]

上記アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩は、上記接着力調整剤として添加する場合のほかに、ポリビニルアセタール樹脂の反応において使用した硫酸、塩酸等の酸触媒の中和剤としてアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩を用いたことに由来する場合や、ポリビニルアセタール樹脂の反応において使用した各種原材料や水等に上記金属塩が含有されていた場合等がある。

上記中和剤としてのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、接着力調整剤として転用することができる。

#### [0113]

本発明の合わせガラス用中間膜は、上記ポリビニルアセタール樹脂、可塑剤、並びに、必要により、上述の分散剤及び接着力調整剤等の添加剤からなる可塑性樹脂膜よりなるものである。

magnesium, magnesium acetate, propanoic acid magnesium, butanoic acid magnesium modified silicon oil adhesion strength regulation agent or other other adhesion strength regulation agent which it mentions later it is good being jointly used.

#### [0110]

When above-mentioned alkali metal salt and/or alkaline earth metal salt it adds, as adhesion strength regulation agent as for addition quantity, 0.01 - 0.2 parts by weight are desirable vis-a-vis polyvinyl acetal resin 100 parts by weight.

0.01 When it is under parts by weight, because adhesive strength-regulating effect is gone, there are times when penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases.

0.2 When it exceeds parts by weight, bleed out doing, as it impairs the transparency of laminated glass which is acquired, there is a possibility adhesion strength of interlayer film and glass decreasing excessively.

It is a more preferably, 0.03~0.08 parts by weight.

#### [0111]

When above-mentioned alkali metal salt is sodium salt, especially whitening damages to happen easily, as for sodium concentration it is desirable to become 50 ppm or less.

In addition, when above-mentioned alkali metal salt is potassium salt, whitening damages to happen easily, as for potassium element concentration it is desirable to become 100 ppm or less.

#### [0112]

It adds as above-mentioned adhesion strength regulation agent when for other than when, it derives in using alkali metal salt and alkaline earth metal salt as neutralizing agent of sulfuric acid, hydrochloric acid or other acid catalyst which is used at time of reacting of polyvinyl acetal resin when and, the above-mentioned metal salt is contained in various raw material and water etc which are used at time of reacting of polyvinyl acetal resin etc, there is an above-mentioned alkali metal salt and/or alkaline earth metal salt.

It can divert alkali metal salt and alkaline earth metal salt as above-mentioned neutralizing agent, as adhesion strength regulation agent.

#### [0113]

interlayer for laminated glass of this invention is something which consists of the above-mentioned dispersant and plastic resin film which consists of adhesion strength regulation agent or other additive the above-mentioned polyvinyl acetal resin, plasticizer, and, in accordance with necessary.



[0114]

本発明において使用される可塑剤としては、この種の間膜に用いられている公知の可塑剤、例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル等の有機エステル系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が用いられる。

[0115]

上記一塩基酸エステルの中では、例えば、トリエチレングリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(n-ノニル酸)、デシル酸等の有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが好ましい。

その他、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと上記有機酸とのエステルも用いられる。

[0116]

上記多塩基酸エステルとしては、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数 4~8 の直鎖状又は分岐状アルコールとのエステルが好ましい。

[0117]

上記有機エステル系可塑剤の具体例としては、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジ-n-オクトエート、トリエチレングリコールジ-n-ヘプトエート、テトラエチレングリコールジ-n-ヘプトエート、その他ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジベートが好適に用いられる。

[0118]

その他、エチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,3-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,4-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,4-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,2-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエート、ジプロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルペンタエート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジカプリエート等も、可塑剤として用いられる。

[0119]

[0114]

Regarding to this invention, it can use plasticizer, for example monobasic acid ester, polybasic acid ester or other organic ester type plasticizer and organic phosphoric acid type, organic phosphorous acid type or other phosphoric acid type plasticizer etc of the public knowledge which is used for interlayer film of this kind as plasticizer which issued.

[0115]

In above-mentioned monobasic acid ester, for example triethylene glycol and butanoic acid, isobutyric acid, caproic acid, 2-ethylbutyric acid, heptanoic acid, n-octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, pelargonic acid (n-nonanoic acid), glycol ester which is acquired with reaction with decanoic acid or other organic acid is desirable.

In addition, also ester of tetraethylene glycol, tripropylene glycol and above-mentioned organic acid is used.

[0116]

As above-mentioned polybasic acid ester, ester of for example adipic acid, sebacic acid, azelaic acid or other organic acid and straight or branched alcohol of carbon number 4~8 is desirable.

[0117]

As embodiment of above-mentioned organic ester type plasticizer, triethylene glycol di-2-ethylbutanoate, triethylene glycol di-2-ethylhexanoate, triethylene glycol dicaprylate, triethylene glycol di-n-octanoate, triethylene glycol di-n-heptanoate, tetraethylene glycol di-n-heptanoate, in addition it can use for ideal dibutyl sebacate, dioctyl azelate, dibutyl carbitol adipate.

[0118]

In addition, also ethyleneglycol di-2-ethylbutanoate, 1,3-propylene glycol di-2-ethylbutanoate, 1,4-propylene glycol di-2-ethylbutanoate, 1,4-butyleneglycol di-2-ethylbutanoate, 1,2-butyleneglycol di-2-ethylenebutanoate, diethylene glycol di-2-ethylbutanoate, diethylene glycol di-2-ethylhexanoate, dipropylene glycol di-2-ethylbutanoate, triethylene glycol di-2-ethylpentoate, tetraethylene glycol di-2-ethylbutanoate, diethylene glycol dicaprylate etc, is used as plasticizer.

[0119]

上記リン酸系可塑剤としては、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスファイト等が好ましい。

上記可塑剤のなかで、ジカルボン酸と 1 価アルコールとからなるか、又は、モノカルボン酸と 2 価アルコールとからなるジエステル系化合物を配合することが好ましい。

【0120】

上記可塑剤量としては、ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して 20~70 重量部が好ましく、より好ましくは 40~60 重量部である。

20 重量部未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがあり、70 重量部を超えると可塑剤がブリードして、光学歪みが大きくなったり、樹脂膜の透明性や接着性が低下することがある。

【0121】

本発明において、添加剤としては、分散剤及び接着力調整剤のほか、耐貫通性を制御するための変性シリコンオイル、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、界面活性剤、着色剤等の合わせガラス用中間膜に使用されている公知の添加剤を配合することができる。

【0122】

上記変性シリコンオイルとしては特に限定されず、例えば、特公昭 55-29950 号公報で開示されているようなエポキシ変性シリコンオイル、エーテル変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイルカルボキシル変性シリコンオイル等が挙げられる。

これらの変性シリコンオイルは一般に、ポリシロキサンに変性すべき化合物を反応させて得られる液体である。

【0123】

本発明においては、下記一般式(IV)

【0124】

【化 4】

As above-mentioned phosphoric acid type plasticizer , tributoxyl ethyl phosphate , isodecyl phenyl phosphate , tri isopropyl phosphite etc is desirable.

In above-mentioned plasticizer , it consists of dicarboxylic acid and monohydric alcohol ,or or, it is desirable to combine diester compound which consists of mono carboxylic acid and dihydric alcohol .

【0120】

As above-mentioned amount of plasticizer , 20 - 70 parts by weight are desirable vis-a-vis polyvinyl acetal resin 100parts by weight , it is a more preferably 40~60parts by weight .

When it is under 20 parts by weight , when there are times when penetration resistance of the laminated glass which is acquired decreases, exceed 70 parts by weight plasticizer doing the bleed , optical strain becomes large, is a transparency of resin film and times when adhesiveness decreases.

【0121】

Regarding to this invention, other than dispersant and adhesion strength regulation agent , it cancombine known additive which is used for modified silicone oil , ultraviolet absorber , photostabilizer , antioxidant , surfactant , colorant or other interlayer for laminated glass in order to control the penetration resistance as additive .

【0122】

As above-mentioned modified silicone oil especially it is not limited, it can listkind of epoxy-modified silicon oil , ether modified silicon oil , ester-modified silicon oil , amine modified silicon oil carboxyl-modified silicone oil etc which is disclosed with for example Japan Examined Patent Publication Sho 55-29950disclosure .

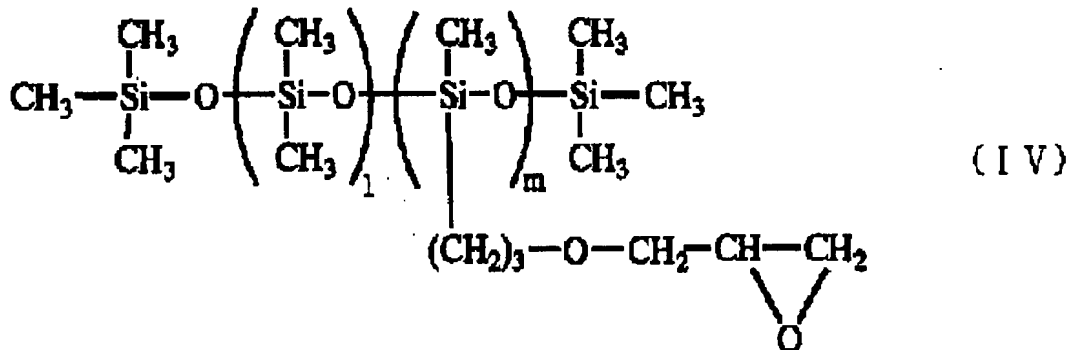
These modified silicone oil generally, compound to be modified reacting, are liquid which isacquired in polysiloxane .

【0123】

Regarding to this invention, below-mentioned General Formula (IV )

【0124】

[Chemical Formula 4 ]

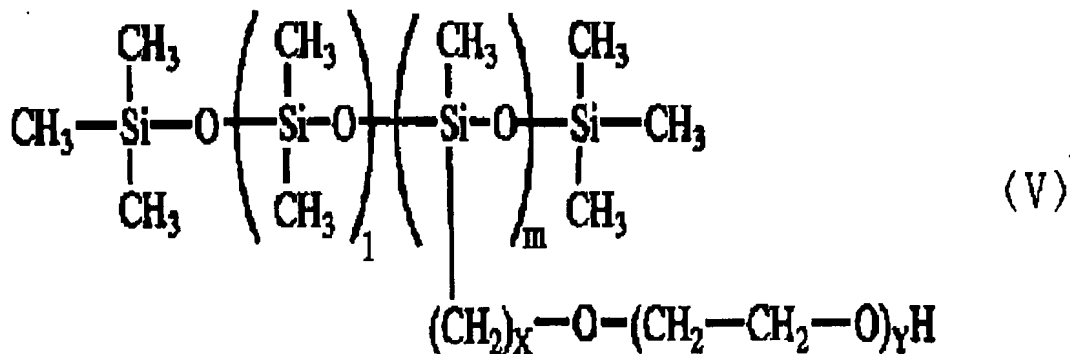


[0125]

epoxy-modified silicone oil, below-mentioned General Formula which is displayed with (In Formula, l and m displays positive integer of 30 or less.) (V)

[0126]

[Chemical Formula 5]

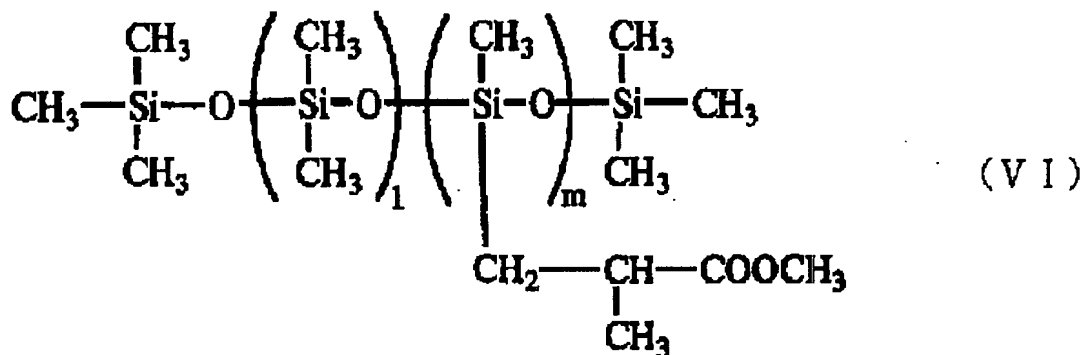


[0127]

ether modified silicone oil, and below-mentioned General Formula which are displayed with the (In Formula, l and m displays positive integer of 30 or less;; x and y displays positive integer of 20 or less. ) (VI)

[0128]

[Chemical Formula 6]



【0129】

(式中、1 及び m は 30 以下の正の整数を表す)で表されるエステル変性シリコンオイルが特に好ましく用いられる。

また、上記一般式(IV)、(V)及び(VI)によって示される各々の変性シリコンオイルはブロック共重合体の構造式で表されたものであるが、本発明においては、ランダム共重合体の構造式で表されるものも同様に用いられる。

【0130】

上記変性シリコンオイルは、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記変性シリコンオイルの分子量は、800~5000 が好ましい。

800 未満であると、表面への局在化が低下し、5000 を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、膜表面にブリードアウトしてガラスとの接着力が低下する。

より好ましくは、1500~4000 である。

【0131】

上記変性シリコンオイルの添加量は、上記ポリビニルアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~0.2 重量部が好ましい。

0.01 重量部未満であると、吸湿による白化の防止効果が不十分になり、0.2 重量部を超えると、樹脂との相溶性が不良となり、膜表面にブリードアウトしてガラスとの接着力が低下する。

より好ましくは、0.03~0.1 重量部である。

【0132】

上記酸化防止剤としては特に限定されず、フェノール系のもので、例えば、t-ブチルヒドロキ

【0129】

Especially it can use ester-modified silicone oil which is displayed with (In Formula, 1 and m displays positive integer of 30 or less. )desirably.

In addition, above-mentioned General Formula (IV ), (V ) and each modified silicone oil which is shown with (VI ) is something which is displayed with structural formula of block copolymer , but regarding to this invention, also those which are displayed with structural formula of random copolymer are used in same way.

【0130】

It is possible to use above-mentioned modified silicone oil , with alone , to jointly use 2 kinds or more is possible.

As for molecular weight of above-mentioned modified silicone oil , 800 - 5000 is desirable.

When it is under 800, localization to surface decreases, when it exceeds 5000, compatibility of resin becomes defect , bleed out does in film surface and adhesion strength of glass decreases.

It is a more preferably , 1500~4000.

【0131】

As for addition quantity of above-mentioned modified silicone oil , 0.01 - 0.2 parts by weight are desirable vis-a-vis above-mentioned polyvinyl acetal resin 100 parts by weight .

0.01 When it is under parts by weight , with absorbed moisture preventing effect of the whitening becomes unsatisfactory , when it exceeds 0.2 parts by weight , compatibility of the resin becomes defect , bleed out does in film surface and adhesion strength of glass decreases.

It is a more preferably , 0.03~0.1 parts by weight .

【0132】

As above-mentioned antioxidant especially it is not limited, for example t-butyl hydroxy toluene (BHT ) (Sumitomo

シトルエン(BHT)(住友化学社製「スミライダー-B HT(商品名)」)、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(イルガノックス 1010、チバガイギー社製)等が挙げられる。

【0133】

上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、ベンゾトリアゾール系のものとして、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チヌビン P、チバガイギー社製)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チヌビン 320、チバガイギー社製)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チヌビン 326、チバガイギー社製)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チヌビン 328、チバガイギー社製)等のベンゾトリアゾール系のもので、LA-57(アデカアークス社製)等のヒンダードアミン系のもので等が挙げられる。

【0134】

上記光安定剤としては、ヒンダードアミン系のもので、例えば、旭電化社製「アデカスタブ LA-57(商品名)」等が挙げられる。

上記界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

【0135】

本発明の合わせガラス用中間膜の製造方法は、特に限定されるものではないが、上述の各樹脂に所定量の可塑剤及び必要に応じて他の添加剤を配合し、これを均一に混練りした後、押出法、カレンダー法、プレス法、キャスト法、インフレーション法等によりシート状に製膜して樹脂膜を成形し、これを中間膜とする。

【0136】

本発明の合わせガラス用中間膜の全体の膜厚は、合わせガラスとして最小限必要な耐貫通性や耐候性を考慮すると、実用的には通常の合わせガラス用中間膜における膜厚と同様に、一般に0.3~1.6mmの範囲が好ましい。

【0137】

上記合わせガラスに用いられるガラス板としては、無機透明ガラス板のみならず、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板等の有機透明ガラス板も使用することができる。

Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied "[sumiradaa] BHT (tradename)", it can list tetrakis-[methylene-3-(3'-5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane (Irganox 1010, Ciba-Geigy make) etc as those of phenol type.

【0133】

As above-mentioned ultraviolet absorber especially it is not limited, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazole (Tinuvin P, Ciba-Geigy make), 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*t*-butyl phenyl) benzotriazole (Tinuvin 320, Ciba-Geigy make), 2-(2'-hydroxy-3'-*t*-butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro benzotriazole (Tinuvin 326, Ciba-Geigy make), 2-those of (2'-hydroxy-3',5'-di-*t*-butyl phenyl) benzotriazole (Tinuvin 328, Ciba-Geigy make) or other benzotriazole type; it can list those etc of LA-57 (Adeka Argus K.K. (DB 70-137-6469) supplied) or other hindered amine type as those of benzotriazole type.

【0134】

As above-mentioned photostabilizer, those of hindered amine type. You can list for example Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) supplied "Adekastab LA-57 (tradename)" etc.

As above-mentioned surfactant, you can list for example sodium lauryl sulfate, alkylbenzene sulfonic acid etc.

【0135】

manufacturing method of interlayer for laminated glass of this invention is not something which especially is limited. It combines plasticizer and according to need other additive of predetermined amount in the above-mentioned each resin, after mixing this to uniform, film manufacture doing in sheet with extrusion, calendaring method, press method, casting method, inflation method, etc resin film it forms, designate this as interlayer film.

【0136】

As for membrane thickness of entirety of interlayer for laminated glass of this invention, when the minimum necessary penetration resistance and weather resistance are considered as laminated glass, in practical in same way as membrane thickness in conventional interlayer for laminated glass and generally range of 0.3 - 1.6 mm is desirable.

【0137】

inorganic transparent glass plate furthermore, you can use also polycarbonate plate, polymethylmethacrylate sheet or other organic transparent glass plate as glass sheet which is used for above-mentioned laminated glass.

【0138】

上記無機透明ガラス板の種類としては、特に限定されるものではなく、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、線入り板ガラス、熱線吸収板ガラス、着色された板ガラス等の各種無機ガラス等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

また、無機透明ガラス板と有機透明ガラス板とが積層されたものであってもよい。

また、ガラスの厚みは、用途によって適宜選択されればよく、特に制限されるものではない。

【0139】

本発明の合わせガラスを製造するには、通常の合わせガラスの製法が採用される。

例えば、2 枚の透明なガラス板の間に、前述の方法で成形した樹脂膜からなる中間膜を挟み、これをゴムバッグに入れ、減圧吸引しながら約 70~110 deg C で予備接着し、次いで、オートクレーブを用いるか又はプレスを用い、約 120~150 deg C で、約 10~15kg/cm<sup>2</sup> の圧力で本接着を行うことにより製造される。

【0140】

また、合わせガラスの製造方法において、少なくとも一対のガラス板間に、可塑化されたポリビニルブチラール樹脂が製膜されてなる上記中間膜を介在させ、減圧下で吸引脱気すると同時に、温度 60~100 deg C で加熱圧着してもよい。

より具体的には、ガラス板/中間膜/ガラス板の積層体をゴムバッグに入れ、例えばオートクレーブ中で、-500~-700mmHg 程度の減圧下で吸引脱気しながら約 60~100 deg C の温度及び 1~10kg/cm<sup>2</sup> 程度の圧力で 10~30 分間程度加熱圧着し、脱気と接着とを同時に行うことにより実施される。

【0141】

この製造方法においては、上述のように、加熱圧着する時の温度を 60~100 deg C の範囲に限定し、圧着圧力、圧着時間及び吸引脱気する時の減圧度等の諸条件を上記程度の範囲内で適宜設定することにより、中間膜とガラスとの接着力を所望の適性範囲内に収まるように調整

【0138】

As types of above-mentioned inorganic transparent glass plate, it is not something which is especially limited, float sheet glass, polished sheet glass, mold sheet glass, mesh-containing sheet glass, wire-containing sheet glass, heat absorption sheet glass, you can list sheet glass or other various inorganic glass etc which color, these may be used with alone, 2 kinds or more may be jointly used.

In addition, it is possible to be something where inorganic transparent glass plate and the organic transparent glass plate are laminated.

In addition, it is not something if thickness of glass appropriately should have been selected with application, especially is restricted.

【0139】

laminated glass of this invention is produced, production method of conventional laminated glass is adopted.

Between for example 2 transparent glass plate, putting between interlayer film which consists of the resin film which formed with aforementioned method, while inserting this in rubber bag, suction doing with approximately 120 - 150 deg C, it is produced by doing this adhesion with pressure of approximately 10 - 15 kg/cm<sup>2</sup> prebonding it does with approximately 70 - 110 deg C, next, uses autoclave, or making use of press.

【0140】

In addition, polyvinyl butyral resin which at least is plasticized between glass sheet of pair, in manufacturing method of laminated glass, being done, film manufacture when lying between, suction degassing it does above-mentioned interlayer film which becomes under vacuum simultaneously, thermobonding it is possible to do with temperature 60~100deg C.

While more concretely, inserting laminate of glass sheet /interlayer film /glass sheet in rubber bag, in for example autoclave, - 500 - - suction degassing doing under vacuum of 700 mmHg extent 10 - 30 minute extent thermobonding it does with temperature of approximately 60 - 100 deg C, and pressure of 1 - 10 kg/cm<sup>2</sup> extent it is executed by doing outgassing and adhesion simultaneously.

【0141】

Regarding this manufacturing method, above-mentioned way, when thermobonding doing, temperature can be limited in range of 60 - 100 deg C, when pressure bonding pressure, pressure bonding time and suction degassing doing, adhesion strength of interlayer film and glass in order to be settled inside desired applicable range, can be adjusted degree of

することができる。

【0142】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【0143】

実施例 1

(1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用の中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のビニルアセタール成分(アセタール化度)は 65.0 モル%、ビニルアセテート成分は 1.1 モル%であった。

【0144】

(2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で 150 deg C、30 分間プレス成形して、厚さ 0.76mm の中間膜を得た。

中間膜中のナトリウム塩及びカリウム塩の粒子径を飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置(PHIEVANS 社製 TFS-2000 型)を用いた二次イオン像のイメージングにより測定した結果、中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 1 μm、カリウム塩の粒子径は 0.5 μm 未満であった。

vacuum or other condition by setting appropriately inside range of above-mentioned extent.

【0142】

[Working Example (s)]

Putting out Working Example below, furthermore you explain this invention in detail, but this invention is not something where are limited in only these Working Example .

Furthermore "part" in Working Example means "parts by weight ".

【0143】

Working Example 1

Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a common neutralizing agent , furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess , acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

As for vinyl acetal component (degree of acetal formation ) of this resin as for 65.0 mole % , vinyl acetate component they were 1.1 mole % .

【0144】

Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100parts by weight , and plasticizer this with mixing roller in satisfactory melt mixing after doing, 150 deg C, 30minute compression molding it did with compression molding machine , acquired interlayer film of thickness 0.76mm .

As for particle diameter of sodium salt in sodium salt in interlayer film and result and interlayer film which measured particle diameter of potassium salt due to imaging of secondary ion image which uses time-of-flight type secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS ) device (Phi-Evans supplied TFS-2000 type) as for particle diameter of 1 μm , potassium salt it was a less than 0.5 μm .

該中間膜のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析で定量した結果、6ppm であった。

なお、ICP 発光元素分析は、試料を硫酸と硝酸で加熱・分解し、この分解物を超純水で定容した後、ICP-AES 装置(日本ジャーレルアッシュ社製「ICAP-575 型」)を用いた ICP-AES 法で定量する方法である。

【0145】

### (3) 合わせガラスの製造

上記中間膜を用い、両側から透明なフロートガラス(縦 30cm×横 30cm×厚さ 2.5mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したまま 90 deg C のオーブンに移し、さらに 80 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備接着された合わせガラスを、エアー式オートクレーブ中で圧力 12kg/cm<sup>2</sup>、温度 135 deg C の条件で 20 分間本接着を行い、透明な合わせガラスを得た。

得られた合わせガラスについて、以下の方法で接着性試験(パンメル試験)および耐湿白化性試験を行った。

【0146】

### 性能評価

#### (1) 接着性(パンメル)試験

合わせガラスを -18 deg C ± 0.6 deg C の温度に放置して調整し、これを頭部の重量が 0.45kg のハンマーで打って、ガラスの粒径が 6mm 以下になるまで粉砕する。

そして、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を、表 1 に示すように、あらかじめグレード付けした限度見本で判定する。

これは、ガラス板と中間膜との接着力が所定の範囲にあるかどうかを判定するためのものである。

【0147】

【表 1】

sodium element content of said interlayer film it was a result and 6 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis .

Furthermore, ICP light emitting elemental analysis with sulfuric acid and nitric acid heats & disassembles specimen , this degradation product with ultrapure water fixed after forgiving, it is a method which quantification is done with ICP -AES method which uses ICP -AES device (Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd. supplied "IC AP -575 type").

【0145】

### Production of (3) laminated glass

Making use of above-mentioned interlayer film , from both sides putting between with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 2.5mm ), while inserting this into rubber bag , 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven of 90 deg C with degree of vacuum of 20 torr , furthermore 30 minute keeping with 80 deg C vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which prebonding is done, in air type autoclave it did main adhesion of 20 min with condition of pressure 12kg/cm<sup>2</sup>, temperature 135deg C, acquired transparent laminated glass .

adhesiveness test (pummel test ) and it tested moisture-whiting resistance with method below concerning the laminated glass which it acquires.

【0146】

### performance evaluation

#### (1) adhesiveness (pummel ) test

- Leaving laminated glass in temperature of 18 deg C +/- 0.6deg C, until you adjust, this weight of head portion hit with hammer of 0.45 kg , particle diameter of glass 6 mm or less ago, powder fragment it does.

As and, glass partial peeling after doing, shown degree of exposure of film , in Table 1 , it decides with limit sample which grade is done beforehand.

This, is something in order to decide whether or not adhesion strength of the glass sheet and interlayer film is a predetermined range.

【0147】

[Table 1 ]



中間膜の露出度 (%)	パンメル値
1 0 0	0
9 0	1
8 5	2
6 0	3
4 0	4
2 0	5
1 0	6
5	7
2 以下	8

[0148]

(2)耐湿白化性試験

[0148]

(2) moisture-whiting resistance test

樹脂膜を 4×4cm のサイズにカットし、常温(23 deg C)のイオン交換水に浸漬し、24 時間後のヘイズを、積分式濁度計(東京電色社製)を用いて測定した。

結果を表 2 に示した。

【0149】

実施例 2

実施例 1

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 1.5 時間に変更し、それ以外は実施例 1 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のナトリウム元素含有量は 13ppm、ナトリウム塩の粒子径は 3  $\mu$  m、カリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$  m 未満であった。

【0150】

実施例 3

実施例 1

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 2.5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のナトリウム元素含有量は 3ppm、ナトリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$  m、カリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$  m 未満であった。

【0151】

実施例 4

実施例 1

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 3.5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のナトリウム元素含有量は 0.9ppm、ナトリウム塩の粒子径は 0.5 未満、カリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$  m 未満であった。

【0152】

比較例 1

実施例 1

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 1 時間に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のナトリウム元素

It cut off resin film in size of 4 X 4cm , soaked in deionized water of ambient temperature (23 deg C ), it measured haze of 24 hours later, making use of integrating turbidity meter (Tokyo Denshoku Co. make).

Result was shown in Table 2 .

【0149】

Working Example 2

Working Example 1

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent , itmodified washing & water wash step in 1.5 hours , did other than that in thesame way as Working Example 1 .

In case of this , as for sodium element content in interlayer film which is acquiredas for particle diameter of 13 ppm , sodium salt as for particle diameter of 3;mu m , potassium salt it was a less than 0.5 ;mu m .

【0150】

Working Example 3

Working Example 1

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent ,other than modifying washing & water wash step in 2.5 hours , it did in thesame way as Working Example 1 .

In case of this , as for sodium element content in interlayer film which is acquiredas for particle diameter of 3 ppm , sodium salt as for particle diameter of 0.5;mu m , potassium salt it was a less than 0.5 ;mu m .

【0151】

Working Example 4

Working Example 1

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent ,other than modifying washing & water wash step in 3.5 hours , it did in thesame way as Working Example 1 .

In case of this , as for sodium element content in interlayer film which is acquiredas for particle diameter of 0.9 ppm , sodium salt under 0.5 , as for particle diameter of potassium salt it was a less than 0.5 ;mu m .

【0152】

Comparative Example 1

Working Example 1

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent ,other than modifying washing & water wash step in 1 hour , it did in thesame way as Working Example 1 .

In case of this , as for sodium element content in interlayer

含有量は 17ppm、ナトリウム塩の粒子径は  $6\mu\text{m}$  であった。

【0153】

比較例 2

実施例 1

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 0.5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

得られた中間膜中のナトリウム元素含有量は 35ppm、ナトリウム塩の粒子径は  $13\mu\text{m}$  であった。

以上の実施例 1~4 及び比較例 1、2 の評価結果を表 2 に示した。

【0154】

【表 2】

film which is acquired as for particle diameter of 17 ppm, sodium salt they were  $6\mu\text{m}$ .

[0153]

Comparative Example 2

Working Example 1

At time of manufacturing resin, after inserting neutralizing agent, other than modifying washing & water wash step in 0.5 hours, it did in the same way as Working Example 1.

As for sodium element content in interlayer film which it acquires as for particle diameter of 35 ppm, sodium salt they were  $13\mu\text{m}$ .

Working Example 1~4 above and result of appraisal of Comparative Example 1, 2 were shown in the Table 2.

[0154]

[Table 2]

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
中間膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4	4
	アセタール化度(mol%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	ビニルアセテート成分(mol%)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	可塑剤量(重量部)	40	40	40	40	40	40
	ナトリウム濃度(ppm)	6	13	3	0.9	17	35
	ナトリウム粒径( $\mu\text{m}$ )	1	3	0.5	0.5>	6	13
	カリウム濃度(ppm)	0.5	0.6	0.5	0.5	—	—
	カリウム粒径( $\mu\text{m}$ )	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>	—	—
合わせガラスの接着性(パンメル値)		8	8	8	8	8	8
水浸漬24時間後のヘイズ(%)		29	37	24	16	67	92
総合判定		○	○	○	○	×	×

[0155]

上記結果から明らかなように、実施例 1~4 では優れた耐湿性を示す。

[0156]

実施例 5

(1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、こ

[0155]

As been clear from above-mentioned result, with Working Example 1~4 moisture resistance which is superior is shown.

[0156]

Working Example 5

Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole %.

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid

の温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰(樹脂に対して 30 倍量)の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化カリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のビニルアセタール成分(アセタール化度)は 65.0 モル%、ビニルアセテート成分は 1.1 モル%であった。

【0157】

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で 150 deg C、30 分間プレス成形して、厚さ 0.76mm の中間膜を得た。

該中間膜のカリウム元素含有量を ICP 発光元素分析で定量した結果、23ppm であった。

中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$ m 未満  $\mu$ m、カリウム塩の粒子径は 3  $\mu$ m 未満であった。

【0158】

#### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を用い、両側から透明なフロートガラス(縦 30cm × 横 30cm × 厚さ 2.5mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したまま 90 deg C のオーブンに移し、さらに 80 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備接着された合わせガラスを、エアー式オートクレーブ中で圧力 12kg/cm<sup>2</sup>、温度 135 deg C の条件で 20 分間本接着を行い、透明な合わせガラスを得た。

【0159】

#### 実施例 6

#### 実施例 5

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 2.5 時間に変更した以外は実

catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess (Vis-a-vis resin 30 -fold amount ), you washed unreacted n- butyl aldehyde and general purpose you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst with potassium hydroxide aqueous solution which is a neutralizing agent , furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess ,acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

As for vinyl acetal component (degree of acetal formation ) of this resin as for 65.0 mole % , vinyl acetate component they were 1.1 mole % .

【0157】

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100parts by weight , and plasticizer thiswith mixing roller in fully melt mixing after doing, 150 deg C, 30minute compression molding it didwith compression molding machine , acquired interlayer film of thickness 0.76mm .

potassium element content of said interlayer film it was a result and 23 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis .

As for particle diameter of sodium salt in interlayer film as for particle diameter of the less than 0.5 ; $\mu$ m ; $\mu$ m , potassium salt it was under 3; $\mu$ m .

【0158】

#### Production of (3) laminated glass

Making use of above-mentioned interlayer film , from both sides puttingbetween with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 2.5mm ), while inserting this into rubber bag , 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven of90 deg C with degree of vacuum of 20 torr , furthermore 30 minute keeping with80 deg C vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which prebonding is done, in air type autoclave it did main adhesion of 20 min with condition of pressure 12kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>, temperature 135deg C, acquired transparent laminated glass .

【0159】

#### Working Example 6

#### Working Example 5

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent ,other than modifying washing & water wash step in 2.5

施例 5 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のカリウム元素含有量は 5ppm、カリウム塩の粒子径は  $1\mu\text{m}$ 、ナトリウム塩の粒子径は  $0.5\mu\text{m}$  未満であった。

【0160】

実施例 7

実施例 5

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 3.5 時間に変更した以外は実施例 5 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のカリウム元素含有量は 0.7ppm、カリウム塩の粒子径は  $0.5\mu\text{m}$  未満、ナトリウム塩の粒子径は  $0.5\mu\text{m}$  未満であった。

【0161】

比較例 3

実施例 5

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 1 時間に変更した以外は実施例 5 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のカリウム元素含有量は 104ppm、カリウム塩の粒子径は  $6\mu\text{m}$  であった。

【0162】

比較例 4

実施例 5

の樹脂の調製において、中和剤を入れてからの洗浄・水洗工程を 0.5 時間に変更した以外は実施例 5 と同様に行った。

この場合、得られた中間膜中のカリウム元素含有量は 220ppm、カリウム塩の粒子径は  $9\mu\text{m}$  であった。

【0163】

以上の実施例 5~8 および比較例 3、4 で得られた合わせガラスについて、前述と同様の方法で接着性試験(パンメル試験)および耐湿性試験を行い、その評価結果を表 3 にまとめて示す。

【0164】

【表 3】

hours , it did in the same way as Working Example 5.

In case of this , as for potassium element content in interlayer film which is acquired as for particle diameter of 5 ppm , potassium salt as for particle diameter of  $1\mu\text{m}$  , sodium salt it was a less than  $0.5\mu\text{m}$  .

【0160】

Working Example 7

Working Example 5

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent , other than modifying washing & water wash step in 3.5 hours , it did in the same way as Working Example 5.

In case of this , as for potassium element content in interlayer film which is acquired as for particle diameter of 0.7 ppm , potassium salt as for particle diameter of less than  $0.5\mu\text{m}$  , sodium salt it was a less than  $0.5\mu\text{m}$  .

【0161】

Comparative Example 3

Working Example 5

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent , other than modifying washing & water wash step in 1 hour , it did in the same way as Working Example 5.

In case of this , as for potassium element content in interlayer film which is acquired as for particle diameter of 104 ppm , potassium salt they were  $6\mu\text{m}$  .

【0162】

Comparative Example 4

Working Example 5

At time of manufacturing resin , after inserting neutralizing agent , other than modifying washing & water wash step in 0.5 hours , it did in the same way as Working Example 5.

In case of this , as for potassium element content in interlayer film which is acquired as for particle diameter of 220 ppm , potassium salt they were  $9\mu\text{m}$  .

【0163】

It does adhesiveness test (pummel test ) and moisture resistance test with method which is similar to earlier description, concerning Working Example 5~8 above and laminated glass which is acquired with Comparative Example 3, 4 , collects result of appraisal to Table 3 and shows.

【0164】

【Table 3】

		実施例			比較例	
		5	6	7	3	4
中間膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4
	アセタール化度(mol%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700
	ビニルアセテート成分 (mol%)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	可塑剤量(重量部)	40	40	40	40	40
	カリウム濃度(ppm)	23	5	0.7	104	220
	カリウム粒径( $\mu\text{m}$ )	3	1	0.5>	6	9
	ナトリウム濃度(ppm)	0.7	0.6	0.6	—	—
	ナトリウム粒径( $\mu\text{m}$ )	0.5>	0.5>	0.5>	—	—
合わせガラスの接着性 (パンメル値)		8	8	8	8	7
水浸漬24時間後のヘイズ (%)		24	20	14	60	92
総合判定		○	○	○	×	×

【0165】

上記結果から明らかなように、実施例 5~7 では優れた耐湿性を示す。

【0166】

実施例 8

(1)樹脂の調製

【0165】

As been clear from above-mentioned result, with Working Example 5~7 moisture resistance which is superior is shown.

【0166】

Working Example 8

Manufacturing (1) resin

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g とを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のアセタール化度は 65.0 モル%であった。

[0167]

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、13ppm であった。

中間膜中のナトリウム塩の粒子径は、3  $\mu$ m であった。

[0168]

#### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を、厚み 2.5mm の 2 枚のフロートガラスの間に挟み、これをゴムバッグ内に入れ、オートクレーブ中で 600mmHg の減圧下で吸引脱気しつつ、同時に温度 60 deg C、圧力 5kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間加熱圧着を行って合わせガラスを作製した。

[0169]

#### 実施例 9

#### 実施例 8

の合わせガラスの作製において、加熱圧着時の温度を 80 deg C としたこと以外は実施例 8 と同様にして合わせガラスを作製した。

中間膜中のナトリウム塩の粒子径は、3  $\mu$ m であった。

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and general purpose you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a neutralizing agent , furthermore passed by water washing and drying with water of excess ,acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

degree of acetal formation of this resin was 65.0 mole % .

[0167]

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content of said interlayer film it was a result and 13 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

particle diameter of sodium salt in interlayer film was 3; $\mu$ m .

[0168]

#### Production of (3) laminated glass

Putting between above-mentioned interlayer film , between 2 float glass of the thickness 2.5mm , while inserting this into rubber bag , in autoclave - suction degassing doing under vacuum of 600 mmHg , doing 20 minute thermobonding simultaneously with condition of temperature 60deg C, pressure 5kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>, it produced laminated glass .

[0169]

#### Working Example 9

#### Working Example 8

At time of producing laminated glass , other than thing which designates temperature at time of thermobonding as 80 deg C laminated glass was produced with as similar to Working Example 8.

particle diameter of sodium salt in interlayer film was 3; $\mu$ m .



【0170】

実施例 10

実施例 8

の合わせガラスの作製において、加熱圧着時の温度を 100 deg C としたこと以外は実施例 8 と同様にして合わせガラスを作製した。

中間膜中のナトリウム塩の粒子径は、3  $\mu$ m であった。

【0171】

比較例 5

実施例 8

の樹脂の調製において、洗浄・水洗工程をやや短時間に変更した以外は実施例 8 と同様に行い、合わせガラスを作製した。

この場合、得られた中間膜中のナトリウム元素含有量は 30ppm、ナトリウム塩の粒子径は 11  $\mu$ m であった。

【0172】

以上の実施例 8~10 および比較例 5 で得られた合わせガラスについて、以下の方法で接着性試験(パンメル試験)及び耐熱性試験を行った。

耐湿性試験については、実施例 1 と同様に行った。

【0173】

評価方法

(1)接着性(パンメル)試験

合わせガラスを -20 deg C で 2 時間冷却した後、自動ハンマーリング装置に装着し、ハンマーヘッドで合わせガラスの全面を様に打撃し、合わせガラスの中間膜に付着しているガラス片の面積を目視で観察し、表 1 に示したグレード見本と対比して接着力(パンメル値)を判定する。

グレード見本は、接着力最小が 1 点、最大が 10 点の 10 点法である。

又、用いた自動ハンマーリング装置は、底面が半径 50mm の曲率にて曲面成形され、打撃有効直径が 5mm、重量が 240g のハンマーヘッドを有し、ハンマーヘッドの打撃力は、スプリングネジで調整できるものである。

【0174】

【0170】

Working Example 10

Working Example 8

At time of producing laminated glass , other than thing which designates temperature at time of thermobonding as 100 deg C laminated glass was produced with as similar to Working Example 8.

particle diameter of sodium salt in interlayer film was 3;mu m .

【0171】

Comparative Example 5

Working Example 8

At time of manufacturing resin , other than modifying washing & water wash step a little in short time , it did in same way as Working Example 8, produced laminated glass .

In case of this , as for sodium element content in interlayer film which is acquired as for particle diameter of 30 ppm , sodium salt they were 11;mu m .

【0172】

adhesiveness test (pummel test ) and it tested heat resistance with method below concerning the Working Example 8~10 above and laminated glass which is acquired with Comparative Example 5.

Concerning moisture resistance test , it did in same way as Working Example 1.

【0173】

Appraisal method

(1) adhesiveness (pummel ) test

- 2 hours after cooling with 20 deg C, it mounts laminated glass in the automatic hammer ring device , hitting does entire surface of laminated glass evenly with hammer head , it observes surface area of glass fragment which has deposited in interlayer film of laminated glass with visual , contrasting with grade sample which is shown in Table 1 , it decides adhesion strength (pummel value ) .

As for grade sample , adhesion strength minimum is 1 point , maximum 10 -point 10 -point method .

also, as for automatic hammer ring device which is used, floor curved surface formation is done with curvature of radius 50mm , hitting effective diameter 5 mm , weight has hammer head of 240 g, impact force of hammer head is something which can be adjusted with spring threads .

【0174】

## (2)耐熱性試験

JIS R3205「合わせガラス」に基づいて、得られた合わせガラスを 130 deg C の雰囲気下に 2 時間放置した後、取り出して、発泡の有無を目視で観察する。

以上の実施例 8~10 及び比較例 5 の結果を表 4 にまとめて示した。

[0175]

【表 4】

## (2) heat resistance test

On basis of JIS R3205 "laminated glass ", 2 hours after leaving, removing the laminated glass which is acquired under atmosphere of 130 deg C, you observe the presence or absence of foaming with visual .

Collecting Working Example 8~10 above and result of Comparative Example 5 to Table 4 , it showed.

[0175]

[Table 4 ]

	実施例			比較例
	8	9	10	5
ナトリウム濃度(ppm)	13	13	13	30
ナトリウム粒径 (μm)	3	3	3	11
合わせガラスの接着性 (パンメル値)	1	5	8	5
水浸漬 24 時間後のヘイズ (%)	37	38	33	66
合わせガラスの耐熱性試験 後の発泡の有無	なし	なし	なし	なし
総合判定	○	○	○	×

[0176]

実施例 11

## (1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸

[0176]

Working Example 11

## Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C,

触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g とを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰(樹脂に対して 30 倍)の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流した。

このときの系の pH を測定したところ、pH 値は 5.1 であった。

更にセントル脱水機で脱水し、50%含水率の樹脂を得た。

該樹脂を 60 deg C、-700mmHg の雰囲気下での乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のアセタール化度は 65.0 モル%であった。

[0177]

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、0.7ppm であった。

また、中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$ m 未満であった。

[0178]

#### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を、厚み 2.5mm の 2 枚のフロートガラスの間に挟み、これをゴムバッグ内に入れ、オートクレーブ中で 600mmHg の減圧下で吸引脱気しつつ、同時に温度 60 deg C、圧力 5kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間加熱圧着を行って合わせガラスを作製した。

[0179]

#### 実施例 12

##### (1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加熱溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess (Vis-a-vis resin 30 times ), you wash unreacted n- butyl aldehyde and sink are.

When pH of system at time of this was measured, the pH value was 5.1.

Furthermore dehydration it did with Centorr dewaterer , acquired resin of 50%moisture content .

said resin passing by drying under atmosphere of 60 deg C, -700mmHg , it acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

degree of acetal formation of this resin was 65.0 mole % .

[0177]

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 0.7 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

In addition, particle diameter of sodium salt in interlayer film was less than 0.5  $\mu$ m .

[0178]

#### Production of (3) laminated glass

Putting between above-mentioned interlayer film , between 2 float glass of the thickness 2.5mm , while inserting this into rubber bag , in autoclave - suction degassing doing under vacuum of 600 mmHg , doing 20 minute thermobonding simultaneously with condition of temperature 60deg C, pressure 5kg/cm<sup>2</sup> , it produced laminated glass .

[0179]

#### Working Example 12

##### Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated

の温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰(樹脂に対して 30 倍)の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和した。

その後、過剰(樹脂に対して 30 倍)の温度 50 deg C の水で水洗を行い、乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のアセタール化度は 65.0 モル%であった。

【0180】

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、10ppm であった。

また、中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 3  $\mu$  m であった。

【0181】

#### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を、厚み 2.5mm の 2 枚のフロートガラスの間に挟み、これをゴムバッグ内に入れ、オートクレーブ中で 600mmHg の減圧下で吸引脱気しつつ、同時に温度 60 deg C、圧力 5kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間加熱圧着を行って合わせガラスを作製した。

【0182】

#### 実施例 13

#### 実施例 12

において、中和後の洗浄で温度 60 deg C の水を用いた以外は全て実施例 12 と同様にして中間膜を得た。

この中間膜のアセタール化度は 65.0 モル%であった。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、15ppm であった。

また、中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 4  $\mu$  m であった。

reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess (Vis-a-vis resin 30 times ), you washed unreacted n- butyl aldehyde and you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst general purpose making use of sodium hydroxide water solution which is a neutralizing agent .

After that, water wash was done with water of temperature 50deg C of the excess (Vis-a-vis resin 30 times ), by drying passed, polyvinyl butyral resin of white powder was acquired.

degree of acetal formation of this resin was 65.0 mole % .

【0180】

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100 parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 10 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

In addition, particle diameter of sodium salt in interlayer film was 3;  $\mu$  m .

【0181】

#### Production of (3) laminated glass

Putting between above-mentioned interlayer film , between 2 float glass of the thickness 2.5mm , while inserting this into rubber bag , in autoclave - suction degassing doing under vacuum of 600 mmHg , doing 20 minute thermobonding simultaneously with condition of temperature 60deg C, pressure 5kg/cm<sup>2</sup> , it produced laminated glass .

【0182】

#### Working Example 13

#### Working Example 12

Putting, other than using water of temperature 60deg C with washing after neutralizing, it acquired interlayer film with as similar to all Working Example 12.

degree of acetal formation of this interlayer film was 65.0 mole % .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 15 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

In addition, particle diameter of sodium salt in interlayer film was 4  $\mu$  m .

m であった。

【0183】

#### 実施例 14

##### (1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g とを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化マグネシウムで中和し、更に過剰の水で水洗を行い、乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

【0184】

##### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、0.7ppm であった。

また、中間膜中のナトリウム塩の粒子径は 0.5  $\mu$ m 未満であった。

【0185】

##### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を、厚み 2.5mm の 2 枚のフロートガラスの間に挟み、これをゴムバッグに入れ、オートクレーブ中で-600mmHg の減圧下で吸引脱気しつつ、同時に温度 60 deg C、圧力 5kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間加熱圧着を行って合わせガラスを作製した。

【0186】

以上の実施例 11~14 で得られた合わせガラスについて、以下の方法で耐熱性試験を行った。

耐湿性試験については、実施例 1 と同様に行った。

was 4; $\mu$ m .

【0183】

#### Working Example 14

##### Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and general purpose you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst with magnesium hydroxide which is a neutralizing agent , furthermore did water wash with water of excess , passed by drying, acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

【0184】

##### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 0.7 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

In addition, particle diameter of sodium salt in interlayer film was less than 0.5  $\mu$ m .

【0185】

##### Production of (3) laminated glass

Putting between above-mentioned interlayer film , between 2 float glass of the thickness 2.5mm , while inserting this into rubber bag , in autoclave - suction degassing doing under vacuum of 600 mmHg , doing 20 minute thermobonding simultaneously with condition of temperature 60deg C, pressure 5kg/cm<sup>2</sup> , it produced laminated glass .

【0186】

It tested heat resistance with method below concerning laminated glass which is acquired with Working Example 11~14 above.

Concerning moisture resistance test , it did in same way as Working Example 1.

但し、実施例 14 は耐湿性試験のみ実施した。

However, only moisture resistance test executed Working Example 14.

【0187】

【0187】

評価方法

Appraisal method

(1)耐熱性試験

(1) heat resistance test

通常の試験管に樹脂 1g を入れ、150 deg C の油浴中で 60 分加熱し、樹脂の劣化の有無を観察した。

You inserted resin 1g in conventional test tube , 60 minutes heated in oil bath of 150 deg C, observed presence or absence of deterioration of resin .

以上の実施例 11~14 の結果を表 5 にまとめて示した。

Collecting result of Working Example 11~14 above to Table 5 , it showed.

【0188】

【0188】

【表 5】

[Table 5 ]

	実施例			
	1 1	1 2	1 3	1 4
ナトリウム濃度 (ppm)	0.7	10	15	0.7
ナトリウム粒径 (μm)	0.5>	3	4	0.5>
耐熱性試験	問題なし	問題なし	問題なし	—
水浸漬 2 4 時間後のヘイズ (%)	13	32	39	24
総合判定	○	○	○	—

【0189】

【0189】

実施例 15

Working Example 15

(1)樹脂の調製

Manufacturing (1) resin

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%、酢酸ナトリウム含有量 0.1 重量%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % , sodium acetate content 0.1 weight %.

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C,

触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水(樹脂に対して 30 倍)で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウムを用いて中和した後、更に過剰の水で洗浄を行い、乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂のアセタール化度は 65 モル%であった。

【0190】

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、8ppm であった。

【0191】

#### 実施例 16

平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%、酢酸ナトリウム含有量 0.4 重量%のポリビニルアルコール 275g を使用したこと以外は、実施例 15 と同様にして中間膜を得た。

この中間膜のアセタール化度は 65.0 モル%であった。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、13ppm であった。

【0192】

#### 実施例 17

##### (1)樹脂の調製

純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%、酢酸ナトリウム含有量 0.1 重量%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g とを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water (Vis-a-vis resin 30 times ) of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and after neutralizing sink , hydrochloric acid catalyst general purpose making use of sodium hydroxide which is a neutralizing agent , furthermore you washed with water of excess , it passed by drying, acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

degree of acetal formation of this resin was 65 mole % .

【0190】

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100 parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 8 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

【0191】

#### Working Example 16

Other than thing which uses poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9 mole % , sodium acetate content 0.4 weight % , interlayer film was acquired to similar to Working Example 15.

degree of acetal formation of this interlayer film was 65.0 mole % .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 13 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

【0192】

#### Working Example 17

##### Manufacturing (1) resin

In pure water 2890g, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9 mole % , sodium acetate content 0.1 weight %.

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水(樹脂に対して 30 倍)で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和剤であるオクタン酸マグネシウムを用いて中和した後、更に過剰の水で洗浄を行い、乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

この樹脂のアセタール化度は 65 モル%であった。

[0193]

#### (2)中間膜の製造

上記ポリビニルブチラール樹脂 100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部とを混合し、プレス成形機でプレス成形して中間膜を得た。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、2ppm であった。

[0194]

#### 実施例 18

塩酸触媒の中和剤としてエチレンオキサイドを使用したこと以外は、実施例 17 と同様にして中間膜を得た。

この中間膜のアセタール化度は 65 モル%であった。

該中間膜中のナトリウム元素含有量を ICP 発光元素分析装置で定量した結果、2ppm であった。

上記実施例 15~18 で得られた中間膜を用いて、実施例 11 と同様の耐熱性試験、及び、実施例 1 と同様の耐湿性試験を行い、その結果を表 6 に示した。

[0195]

【表 6】

reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water (Vis-a-vis resin 30 times ) of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and after neutralizing sink , hydrochloric acid catalyst making use of magnesium octanoate which is a neutralizing agent , furthermore you washed with water of excess , it passed by drying, acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

degree of acetal formation of this resin was 65 mole % .

[0193]

#### Production of (2) interlayer film

It mixed triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 parts by weight as above-mentioned polyvinyl butyral resin 100 parts by weight , and plasticizer the compression molding did with compression molding machine and acquired interlayer film .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 2 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

[0194]

#### Working Example 18

Other than thing which uses ethylene oxide as neutralizing agent of hydrochloric acid catalyst ,interlayer film was acquired to similar to Working Example 17.

degree of acetal formation of this interlayer film was 65 mole % .

sodium element content in said interlayer film it was a result and 2 ppm which quantification are done with ICP light emitting elemental analysis device .

moisture resistance test which is similar to heat resistance test, and Working Example 1 which are similar to Working Example 11 making use of interlayer film which is acquired with above-mentioned Working Example 15~18, was done, result was shown in the Table 6 .

[0195]

[Table 6]



	実施例			
	1 5	1 6	1 7	1 8
ポリビニルアルコールの酢酸 ナトリウム含有量 (重量%)	0.1	0.4	0.1	0.1
ナトリウム濃度 (ppm)	8	13	2	2
ナトリウム粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.6	2	0.5>	0.5>
耐熱性試験	問題 なし	問題 なし	問題 なし	問題 なし
水浸漬 2 4 時間後のヘイズ (%)	19	35	11	10
総合判定	○	○	○	○

【0196】

## 実施例 19

(1)ポリビニルアセタール樹脂の調製純水 2890g に、平均重合度 1700、鹸化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35 重量%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

【0196】

## Working Example 19

In manufacturing pure water 2890g of (1) polyvinyl acetal resin , hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g of 35 weight %, it precipitated reaction product .

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completingreaction, washing with water of excess , you washed unreacted n- butyl aldehyde and general purpose you neutralized sink , hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a neutralizing agent , furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess ,acquired polyvinyl butyral resin of white powder .

この樹脂の平均ブチラール化度は64モル%、残存アセチル基量は1モル%であった。

【0197】

(2)合わせガラス用中間膜の製造

上記で得られたポリビニルブチラール樹脂(平均重合度 1700、平均ブチラール化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%)100 部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 部及び接着性調整剤としてオクタン酸マグネシウム 0.08 部を添加し、ミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて 150 deg C で30 分間プレス成形し、平均膜厚 0.76mm の合わせガラス用中間膜を得た。

得られた合わせガラス用中間膜中のナトリウム含量は 10ppm、ナトリウム塩の粒子径は 1  $\mu$ m であった。

また、中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて測定したところ、0.9  $\mu$ m であった。

【0198】

(3)合わせガラスの製造

上記で得られた合わせガラス用中間膜を、その両側から透明なフロートガラス(縦 30cm×横 30cm×厚さ 3mm)で挟み込み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに 90 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備圧着された合わせガラスを、エアークレープ中で温度 135 deg C、圧力 12kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間本圧着を行い、合わせガラスを得た。

【0199】

実施例 20

合わせガラス用中間膜の製造において、接着性調整剤として、オクタン酸マグネシウム 0.08 部の代わりに、ネオデカン酸マグネシウム 0.09 部を添加したこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、0.5  $\mu$ m であった。

As for even degree of butyral formation of this resin as for 64 mole % , residual acetyl groups quantity it was 1 mole % .

【0197】

Production of (2) interlayer for laminated glass

polyvinyl butyral resin which is acquired at description above (average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole % , residual acetyl groups quantitative 1 mole % ) vis-a-vis 100 parts , as plasticizer it added magnesium octanoate 0.08 section as triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 section, and adhesiveness regulator 30 minute compression molding it did with 150 deg C melt mixing after doing, making use of compression molding machine to fully with mixing roller , acquired the interlayer for laminated glass of average film thickness 0.76mm .

As for sodium content in interlayer for laminated glass which it acquires as for particle diameter of 10 ppm , sodium salt it was 1;  $\mu$ m .

In addition, when particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer film was measured making use of time-of-flight type secondary ion mass spectrometry device (TOF-SIMS), they were 0.9;  $\mu$ m .

【0198】

Production of (3) laminated glass

interlayer for laminated glass which is acquired at description above, while from both sides inserting inserting , this into rubber bag with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 3mm ), 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven with degree of vacuum of 20 torr , furthermore 30 minute keeping with 90 deg C vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which preparatory pressure bonding is done, in air type autoclave it did main pressure bonding of 20 min with condition of temperature 135deg C, pressure 12kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>, acquired laminated glass .

【0199】

Working Example 20

At time of producing interlayer for laminated glass , as adhesiveness regulator , other than thing which adds magnesium neodecanoate 0.09 section in place of magnesium octanoate 0.08 section, interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 19, they were 0.5;  $\mu$ m .

## 【0200】

## 実施例 21

合わせガラス用中間膜の製造において、接着性調整剤として、オクタン酸マグネシウム 0.08 部の代わりに、塩化マグネシウム 0.04 部を添加したこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、 $2\mu\text{m}$  であった。

## 【0201】

## 実施例 22

ポリビニルアセタール樹脂の製造において、中和剤として、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、塩基性炭酸マグネシウムを用いたこと以外は実施例 19 と同様にして、平均重合度 1700、平均ブチラール化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%の白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

次いで、合わせガラス用中間膜の製造において、実施例 19 で得られたポリビニルブチラール樹脂 100 部の代わりに、上記で得られたポリビニルブチラール樹脂 100 部を用い、接着力調整剤としてのオクタン酸マグネシウム 0.08 部を添加しなかったこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

中間膜中のナトリウム含量は 0.7ppm、ナトリウム塩の粒子径は  $0.5\mu\text{m}$  未満であった。

中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、 $2\mu\text{m}$  であった。

## 【0202】

## 実施例 23

ポリビニルアセタール樹脂の製造において、中和剤として、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、水酸化マグネシウム水溶液を用いたこと以外は実施例 19 と同様にして、平均重合度 1700、平均ブチラール化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%の白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

次いで、合わせガラス用中間膜の製造において、実施例 19 で得られたポリビニルブチラール

## 【0200】

## Working Example 2 1

At time of producing interlayer for laminated glass, as adhesiveness regulator, other than thing which adds magnesium chloride 0.04 section in place of magnesium octanoate 0.08 section, interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 19, they were  $2\mu\text{m}$ .

## 【0201】

## Working Example 2 2

At time of producing polyvinyl acetal resin, as neutralizing agent, other than thing which uses basic magnesium carbonate in place of sodium hydroxide water solution, polyvinyl butyral resin of white powder of average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole % was acquired with as similar to Working Example 19.

Next, in place of polyvinyl butyral resin 100 parts which is acquired with Working Example 19 at the time of producing interlayer for laminated glass, other than thing which does not add magnesium octanoate 0.08 section making use of polyvinyl butyral resin 100 parts which is acquired at description above, as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

As for sodium content in interlayer film as for particle diameter of 0.7 ppm, sodium salt it was a less than  $0.5\mu\text{m}$ .

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer film in same way as Working Example 19, they were  $2\mu\text{m}$ .

## 【0202】

## Working Example 2 3

At time of producing polyvinyl acetal resin, as neutralizing agent, other than thing which uses magnesium hydroxide aqueous solution in place of sodium hydroxide water solution, polyvinyl butyral resin of white powder of average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole % was acquired with as similar to Working Example 19.

Next, in place of polyvinyl butyral resin 100 parts which is acquired with Working Example 19 at the time of producing

樹脂 100 部の代わりに、上記で得られたポリビニルブチラル樹脂 100 部を用い、接着力調整剤としてのオクタン酸マグネシウム 0.08 部を添加しなかったこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含量は 0.7ppm、ナトリウム塩の粒子径は  $0.5\mu\text{m}$  未満であった。

中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、 $2.5\mu\text{m}$  であった。

【0203】

比較例 6

合わせガラス用中間膜の製造において、接着性調整剤として、オクタン酸マグネシウム 0.08 部の代わりに、ポリビニルブチラル樹脂や可塑剤に溶解し難い酢酸マグネシウム 0.04 部を添加したこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、 $10\mu\text{m}$  であった。

【0204】

比較例 7

合わせガラス用中間膜の製造において、接着性調整剤として、オクタン酸マグネシウム 0.08 部の代わりに、ポリビニルブチラル樹脂や可塑剤に溶解し難い酢酸マグネシウム 0.04 部及び短鎖系有機酸である酪酸 0.05 部を添加したこと以外は実施例 19 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径を実施例 19 と同様にして測定したところ、 $4\mu\text{m}$  であった。

【0205】

実施例 19

~23 並びに比較例 6 及び 7 で得られた合わせガラス用中間膜の耐湿性試験を実施例 1 と同様に行なった。

その結果は表 7 に示すとおりであった。

【0206】

interlayer for laminated glass, other than thing which does not add magnesium octanoate 0.08 section making use of polyvinyl butyral resin 100 parts which is acquired at description above, as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

As for sodium content as for particle diameter of 0.7 ppm, sodium salt it was a less than  $0.5\mu\text{m}$ .

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer film in same way as Working Example 19, they were  $2.5\mu\text{m}$ .

【0203】

Comparative Example 6

At time of producing interlayer for laminated glass, as adhesiveness regulator, in place of the magnesium octanoate 0.08 section, other than thing which adds magnesium acetate 0.04 section which it is difficult to melt in polyvinyl butyral resin and plasticizer interlayer for laminated glass and the laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 19, they were  $10\mu\text{m}$ .

【0204】

Comparative Example 7

At time of producing interlayer for laminated glass, as adhesiveness regulator, in place of the magnesium octanoate 0.08 section, other than thing which adds butanoic acid 0.05 section which is a magnesium acetate 0.04 section and a short chain organic acid which it is difficult to melt in polyvinyl butyral resin and plasticizer interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 19.

When it measured particle diameter of magnesium salt which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 19, they were  $4\mu\text{m}$ .

【0205】

Working Example 19

- It did moisture resistance test of interlayer for laminated glass which is acquired with 23 and the Comparative Example 6 and 7 in same way as Working Example 1.

Result was as shown in Table 7.

【0206】

【表 7】

[Table 7]

		実施例					比較例	
		1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	6	7
中 間 膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4	4	4
	平均ブチラール化度 (モル%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
	残存アセチル基量 (モル%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	可塑剤量 (重量部)	40	40	40	40	40	40	40
	ナトリウム濃度 (ppm)	10	10	10	0.7	0.7	10	10
	ナトリウム粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1.0	1.0	1.0	0.5>	0.5>	1.0	1.0
	マグネシウム塩添加量 (重量部)	0.08	0.09	0.04	0	0	0.04	0.04
	マグネシウム塩の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.9	0.5	2.0	2.0	2.5	10.0	4.0
水浸漬 24 時間後のヘイズ (%)		19.0	16.4	26.8	28.4	38.3	92.0	67.2
総合判定		○	○	○	○	○	×	×

【0207】

表 7 から明らかなように、本発明による実施例 19~23 の合わせガラスは優れた耐湿性を示した。

これに対し、合わせガラス中間膜中に存在するマグネシウム塩の粒子径が  $3\mu\text{m}$  を超える比較例 6 及び 7 の合わせガラスは耐湿性が悪かった。

【0208】

実施例 24

合成・調製

【0207】

As been clear from Table 7, laminated glass of Working Example 19~23 showed moisture resistance which is superior with this invention.

Vis-a-vis this, laminated glass of Comparative Example 6 and 7 where particle diameter of magnesium salt which exists in laminated glass interlayer film exceeds  $3\mu\text{m}$  moisture resistance was bad.

【0208】

Working Example 24

Synthesizing &amp; manufacturing

(ポリビニルブチラル樹脂の合成)イオン交換水 2900 重量部、平均重合度 1700 でケン化度 99.2 モル%のポリビニルアルコール 198 重量部(ビニルアルコール 4.5 モル相当量)を攪拌装置付き反応器に供給し、攪拌しながら 95 deg C に加熱して溶解した。

この溶液を 30 deg C に冷却し、35 重量%塩酸 208 重量部(2.1 モル)と n-ブチルアルデヒド 152 重量部(2.1 モル)を加え、次いで液温を 2 deg C に下げてこの温度を保持し、ポリビニルブチラル樹脂が析出した後、液温を 30 deg C に昇温して 5 時間保持した。

保持した後、炭酸水素ナトリウム 156 重量部(1.8 モル)を加えて中和し、水洗及び乾燥を行いブチラル化度 65 モル%のポリビニルブチラル樹脂を得た。

得られたポリビニルブチラル樹脂のナトリウム含有量を ICP 発光分析法により測定したところ、50ppm であった。

ナトリウム塩の粒子径は、12  $\mu$  m であった。

【0209】

(樹脂膜の作製)得られたポリビニルブチラル樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部、2-エチル酪酸マグネシウム 0.04 重量部、及び、変性シリコーンオイル 0.05 重量部をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて 150 deg C、120 kg/cm<sup>2</sup> の条件で 30 分間プレス成形し、厚さ 0.8 mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様の耐湿性試験を行った。

なお、変性シリコーンオイルとしては、下記化学式で表されるものを用いた。

【0210】

【化 7】

While supplying poly vinyl alcohol 198 parts by weight (vinyl alcohol 4.5 mole equivalent amount ) of degree of saponification 99.2 mole % to stirrer-equipped reactor with (Synthesis of polyvinyl butyral resin ) deionized water 2900 parts by weight , average degree of polymerization 1700, agitating heating to 95 deg C, it melted.

It cooled this solution in 30 deg C, lowering liquid temperature to 2 deg C next 35 weight %hydrochloric acid 208 parts by weight (2.1 mole ) with including n- butyl aldehyde 152 parts by weight (2.1 mole ), it kept this temperature , after the polyvinyl butyral resin precipitated, temperature rise doing liquid temperature in 30 deg C, 5 hours it kept.

After keeping, it neutralized including sodium hydrogen carbonate 156 parts by weight (1.8 mole ), did water washing and drying and acquired polyvinyl butyral resin of degree of butyral formation 65 mole % .

When sodium content of polyvinyl butyral resin which it acquires was measured due to the ICP photoemission analysis method , they were 50 ppm .

particle diameter of sodium salt was 12;mu m .

【0209】

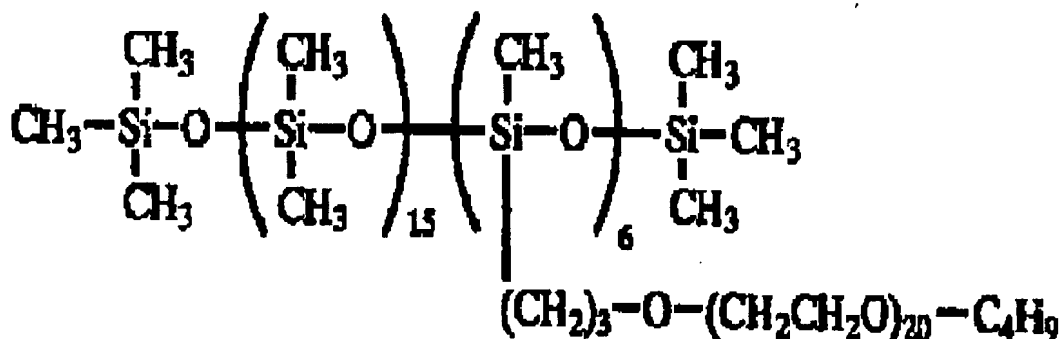
(Production of resin film ) it supplied polyvinyl butyral resin 100 parts by weight , triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 parts by weight , ethylenediamine tetraacetic acid 0.05 parts by weight , 2- ethylbutyric acid magnesium 0.04 parts by weight , and modified silicone oil 0.05 parts by weight which are acquired to the mixing roller , kneaded and with compression molding machine 30 minute compression molding it did kneaded substance which is acquired with condition of 150 deg C, 120 kg/cm<sup>2</sup>, acquired resin film of thickness 0.8 mm .

moisture resistance test which is similar to Working Example 1 concerning resin film which it acquires, was done.

Furthermore, those which are displayed with below-mentioned Chemical Formula as modified silicone oil , were used.

【0210】

【Chemical Formula 7】



【0211】

### 实施例 25

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部の代わりに、サリチルアルデヒド 0.08 重量部を用いたこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0212】

### 实施例 26

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部の代わりに、シュウ酸 1.0 重量部を用いたこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0213】

### 实施例 27

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部の代わりに、1,10-フェナントリン 0.03 重量部を用いたこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0214】

### 实施例 28

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部の代わりに、アセチルアセトン 0.3 重量部を用いたこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0215】

### 比較例 8

[0211]

### Working Example 2 5

Other than thing which uses salicyl aldehyde 0.08parts by weight in place of ethylenediamine tetraacetic acid 0.05parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 2 4, appraised.

Result was shown in Table 8 .

[0212]

### Working Example 2 6

Other than thing which uses oxalic acid 1.0parts by weight in place of ethylenediamine tetraacetic acid 0.05parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 2 4, appraised.

Result was shown in Table 8 .

[0213]

### Working Example 2 7

Other than thing which uses 1 and 10 -phenanthroline 0.03parts by weight in place of ethylenediamine tetraacetic acid 0.05parts by weight ,you obtained resin film to similar to Working Example 2 4, appraised.

Result was shown in Table 8 .

[0214]

### Working Example 2 8

Other than thing which uses acetylacetone 0.3 parts by weight in place of ethylenediamine tetraacetic acid 0.05 parts by weight, you obtained resin film to similar to Working Example 24, appraised.

Result was shown in Table 8 .

[0215]

### Comparative Example 8

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部を使用しなかったこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0216】

比較例 9

エチレンジアミン四酢酸 0.05 重量部の代わりに、アセトン 0.1 重量部を用いたこと以外は、実施例 24 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 8 に示した。

【0217】

【表 8】

		ブチラール樹脂 (重量部)	ジエステル系化合物 (重量部)	錯体形成化合物		カルボン酸の マグネシウム塩 (重量部)	変成シリコンオイル (重量部)	水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
				種類	重量部			
実 施 例	24	100	40	エチレンジアミン四酢酸塩	0.05	0.04	0.05	26.0
	25	100	40	サリチルアルデヒド	0.08	0.04	0.05	29.5
	26	100	40	シュウ酸	1.0	0.04	0.05	35.6
	27	100	40	1,10-フェナントリン	0.03	0.04	0.05	39.5
	28	100	40	アセチルアセトン	0.3	0.04	0.05	36.9
比 較 例	8	100	40	なし	—	—	0.05	77.0
	9	100	40	アセトン	0.1	—	0.05	92.0

【0218】

実施例 29

(1)ポリビニルアセタール樹脂の調製純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35 重量%塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒド洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

この樹脂の平均ブチラール化度は 64 モル%、残

Other than thing which does not use ethylenediamine tetraacetic acid 0.05 parts by weight, you obtained the resin film to similar to Working Example 24, appraised.

Result was shown in Table 8.

【0216】

Comparative Example 9

Other than thing which uses acetone 0.1 parts by weight in place of ethylenediamine tetraacetic acid 0.05 parts by weight, you obtained resin film to similar to Working Example 24, appraised.

Result was shown in Table 8.

【0217】

[Table 8]

【0218】

Working Example 29

In manufacturing pure water 2890g of (1) polyvinyl acetal resin, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9 mole %.

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35 weight %hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product.

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess, general purpose it neutralized unreacted n- butyl aldehyde washing sink, hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a neutralizing agent, furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess, acquired polyvinyl butyral resin of white powder.

As for even degree of butyral formation of this resin as for 64



存アセチル基量は 1 モル%であった。

【0219】

### (2) 合わせガラス用中間膜の製造

得られたポリビニルブチラル樹脂(平均重合度 1700、平均ブチラル化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%)100 部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 部、及び、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部とアミンとしてジメチルオクチルアミン 0.13 部を添加し、ミキシングロールで充分熔融混練した後、プレス成形機を用いて 150 deg C で 30 分間プレス成形し、平均膜厚 0.76mm の合わせガラス用中間膜を得た。

得られた中間膜のナトリウム含有量を ICP 発光分析法により測定したところ、50ppm であった。

また、中間膜中に存在するナトリウム元素の粒子径を飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて測定したところ 4 $\mu$ m であった。

【0220】

### (3) 合わせガラスの製造

上記中間膜を用い、両側から透明なフロートガラス(縦 30cm×横 30cm×厚さ 3mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空中で 20 分間脱気した後、脱気したまま 90 deg C のオーブンに移し、さらに 80 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備接着された合わせガラスを、エアースオートクレーブ中で温度 135 deg C、圧力 12kg/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間本接着を行い、合わせガラスを得た。

得られた合わせガラス中間膜について、実施例 1 と同様に耐湿性試験を行い、結果を表 9 に示した。

【0221】

### 実施例 30

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の代わりにオクタン酸 0.30 部を添加し、アミンとしてジメチルオクチルアミン 0.13 部の代わりにデシルアミン 0.35 部を添加したこと以外は、実施例 29 と同様にして樹脂膜を得、評価した結果を表 9 に示した。

mole % , residual acetyl groups quantity it was 1 mole % .

【0219】

### Production of (2) interlayer for laminated glass

polyvinyl butyral resin which it acquires (average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole % , residual acetyl groups quantitative 1 mole % ) vis-a-vis 100 parts , as plasticizer as triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 section, and organic acid it added dimethyl octylamine 0.13 part as dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, and amine 30 minute compression molding it did with 150 deg C satisfactory melt mixing afterdoing, making use of compression molding machine with mixing roller , acquired interlayer for laminated glass of average film thickness 0.76mm .

When sodium content of interlayer film which it acquires was measured due to the ICP photoemission analysis method , they were 50 ppm .

In addition, when particle diameter of sodium element which exists in interlayer film was measured making use of time-of-flight type secondary ion mass spectrometry device (TOF-SIMS ) they were 4;mu m .

【0220】

### Production of (3) laminated glass

Making use of above-mentioned interlayer film , from both sides putting between with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 3mm ) , while inserting this into rubber bag , 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven of 90 deg C with degree of vacuum of 20 torr , furthermore 30 minute keeping with 80 deg C vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which prebonding is done, in air type autoclave it did main adhesion of 20 min with condition of temperature 135deg C, pressure 12kg/cm<sup>2</sup> , acquired laminated glass .

moisture resistance test was done in same way as Working Example 1 concerning laminated glass interlayer film which it acquires, result was shown in Table 9 .

【0221】

### Working Example 30

octanoic acid 0.30 section was added in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section at time of producing interlayer for laminated glass , as organic acid , other than thing which adds decyl amine 0.35 section in place of dimethyl octylamine 0.13 part as amine , resin film was obtained to similar to Working Example 29 , result which is appraised was shown in Table 9 .

得られた中間膜中に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 29 と同様にして測定したところ  $5\mu\text{m}$  であった。

【0222】

実施例 31

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の代わりにジ(2-エチルヘキシル)リン酸 0.20 部を添加したこと以外は、実施例 29 と同様にして樹脂膜を得、評価した結果を表 9 に示した。

得られた中間膜中に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 29 と同様にして測定したところ  $2\mu\text{m}$  であった。

【0223】

比較例 10

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったこと以外は、実施例 29 と同様にして樹脂膜を得、評価した結果を表 9 に示した。

得られた中間膜中に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 29 と同様にして測定したところ  $20\mu\text{m}$  であった。

【0224】

比較例 11

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったことと、洗浄時間を 2 時間から 3 時間に変更したこと以外は、実施例 29 と同様にして樹脂膜を得、評価した結果を表 9 に示した。

得られた中間膜中に存在するナトリウム含有量を実施例 29 と同様にして測定したところ 30ppm であった。

ナトリウム元素の粒子径を実施例 29 と同様にして測定したところ  $13\mu\text{m}$  であった。

【0225】

【表 9】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer film which it acquires in same way as Working Example 29 they were  $5\mu\text{m}$ .

【0222】

Working Example 31

Other than thing which adds di (2 -ethylhexyl ) phosphoric acid 0.20 section in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section at time of producing interlayer for laminated glass , as organic acid ,resin film was obtained to similar to Working Example 29, result which isappraised was shown in Table 9 .

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer film which it acquires in same way as Working Example 29 they were  $2\mu\text{m}$  .

【0223】

Comparative Example 10

At time of producing interlayer for laminated glass , organic acid of dispersant and otherthan thing which does not add amine obtained resin film tosimilar to Working Example 29, showed result which is appraised in the Table 9 .

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer film which it acquires in same way as Working Example 29 they were  $20\mu\text{m}$  .

【0224】

Comparative Example 11

At time of producing interlayer for laminated glass , organic acid of dispersant and thingand washing time which do not add amine other than thing whichfrom 2 hours is modified in 3 hours , resin film was obtained to similarto Working Example 29, result which is appraised was shown in Table 9 .

When it measured sodium content which exists in interlayer film which it acquiresin same way as Working Example 29 they were 30 ppm .

When it measured particle diameter of sodium element in same way as Working Example 29 they were  $13\mu\text{m}$  .

【0225】

[Table 9 ]

		実施例			比較例	
		2 9	3 0	3 1	1 0	1 1
中 間 膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4
	平均ブチラール化度 (モル%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
	残存アセチル基量 (モル%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700
	可塑剤量 (重量部)	40	40	40	40	40
	ナトリウム濃度(ppm)	50	50	50	50	30
	ナトリウム粒径 ( $\mu\text{m}$ )	4	5	2	20	13
水浸漬 2 4 時間後のヘイズ		26	28	20	92	72
総合判定		○	○	○	×	×

【0226】

## 実施例 32

## 合成・調製

(ポリビニルブチラール樹脂の合成)イオン交換水 2900 重量部、平均重合度 1700 でケン化度 99.2 モル%のポリビニルアルコール 198 重量部(ビニルアルコール 4.5 モル相当量)を攪拌装置付き反応器に供給し、攪拌しながら 95 deg C に加熱して溶解した。

この溶液を 30 deg C に冷却し、35 重量%塩酸 196 重量部(1.9 モル)と n-ブチルアルデヒド 152 重量部(2.1 モル)を加え、次いで液温を 2 deg C に下げてこの温度を保持し、ポリビニルブチラール樹脂が析出した後、液温を 30 deg C に昇温して 5 時間保持した。

[0226]

## Working Example 32

## Synthesizing &amp; manufacturing

While supplying poly vinyl alcohol 198 parts by weight (vinyl alcohol 4.5 mole equivalent amount) of degree of saponification 99.2 mole % to stirrer-equipped reactor with (Synthesis of polyvinyl butyral resin) deionized water 2900 parts by weight, average degree of polymerization 1700, agitating heating to 95 deg C, it melted.

It cooled this solution in 30 deg C, lowering liquid temperature to 2 deg C next 35 weight %hydrochloric acid 196 parts by weight (1.9 mole) with including n- butyl aldehyde 152 parts by weight (2.1 mole), it kept this temperature, after the polyvinyl butyral resin precipitated, temperature rise doing liquid temperature in 30 deg C, 5 hours

て5時間保持した。

保持した後、炭酸水素ナトリウム 147 重量部(1.7 モル)を加えて中和し、水洗及び乾燥を行い、ブチラール化度 65 モル%のポリビニルブチラール樹脂を得た。

得られたポリビニルブチラール樹脂のナトリウム含有量を ICP 発光分析法により測定したところ、50ppm であった。

また、ナトリウム塩の粒子径は 12  $\mu$ m であった。

【0227】

(樹脂膜の作製)得られたポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて 150 deg C、120kg/cm<sup>2</sup> の条件で 10 分間プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜を使用して、実施例 1 と同様にして耐湿白化性試験を行った。

結果を表 10 に示した。

【0228】

実施例 33

ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、テトラデシルアミン 0.49 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0229】

実施例 34

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0230】

実施例 35

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.15 重量部、及び、デシルアミン 0.07 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

itkept.

After keeping, it neutralized including sodium hydrogen carbonate 147parts by weight (1.7 mole), did water washing and drying, acquired polyvinyl butyral resin of degree of butyral formation 65mole %.

When sodium content of polyvinyl butyral resin which it acquires was measured due to the ICP photoemission analysis method, they were 50 ppm.

In addition, particle diameter of sodium salt was 12; $\mu$ m.

【0227】

(Production of resin film) it supplied polyvinyl butyral resin 100parts by weight, triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight, p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight, and hexyl amine 0.23parts by weight which are acquired to the mixing roller, kneaded and with compression molding machine 10 min compression molding it did kneaded substance which isacquired with condition of 150 deg C, 120kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>, acquired resin film of thickness 0.8mm.

Using resin film which it acquires, it tested moisture-whiting resistance to similar to the Working Example 1.

Result was shown in Table 10.

【0228】

Working Example 33

Other than thing which uses tetradecyl amine 0.49parts by weight in place of hexyl amine 0.23parts by weight, youobtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10.

【0229】

Working Example 34

Other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight in place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight, youobtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10.

【0230】

Working Example 35

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight, and hexyl amine 0.23parts by weight, other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.15parts by weight, and decyl amine 0.07parts by weight, you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

結果を表 10 に示した。

【0231】

実施例 36

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部、及び、デシルアミン 0.36 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0232】

実施例 37

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部、及び、ドデシルアミン 0.42 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0233】

実施例 38

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部、及び、N,N-ジオクチルアミン 0.55 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0234】

実施例 39

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.37 重量部、及び、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.18 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0235】

実施例 40

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部、及び、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.36 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

Result was shown in Table 10 .

[0231]

Working Example 36

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight , and decyl amine 0.36parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0232]

Working Example 37

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight , and dodecyl amine 0.42parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0233]

Working Example 38

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight , and N, N-diocetyl amine 0.55parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0234]

Working Example 39

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.37parts by weight , and N, N-dimethyl octylamine 0.18parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0235]

Working Example 40

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight , and N, N-dimethyl octylamine 0.36parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

結果を表 10 に示した。

【0236】

実施例 41

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 重量部、及び、N,N-ジメチルドデシルアミン 0.49 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0237】

比較例 12

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部を使用しなかったこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0238】

比較例 13

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部を使用せず、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、デシルアミン 0.36 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0239】

比較例 14

ヘキシルアミン 0.23 重量部を使用しなかったこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0240】

比較例 15

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキシルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.80 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0241】

比較例 16

p-トルエンスルホン酸 0.43 重量部、及び、ヘキ

Result was shown in Table 10 .

[0236]

Working Example 41

In place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.75parts by weight , and N, N-dimethyl dodecyl amine 0.49parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0237]

Comparative Example 12

Other than thing which does not use p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , or hexyl amine 0.23parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0238]

Comparative Example 13

You did not use p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , other than thing which uses decyl amine 0.36parts by weight in place of hexyl amine 0.23parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0239]

Comparative Example 14

Other than thing which does not use hexyl amine 0.23parts by weight , you obtained the resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0240]

Comparative Example 15

Other than thing which uses sodium dodecyl benzene sulfonate 0.80parts by weight in place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight , and hexyl amine 0.23parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10 .

[0241]

Comparative Example 16

Other than thing which uses dodecyl trimethyl ammonium

シルアミン 0.23 重量部の代わりに、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 0.33 重量部を用いたこと以外は、実施例 32 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 10 に示した。

【0242】

【表 10】

chloride 0.33parts by weight in place of p-toluenesulfonic acid 0.43parts by weight, and hexyl amine 0.23parts by weight, you obtained resin film to similar to Working Example 32, appraised.

Result was shown in Table 10.

【0242】

[Table 10]

		スルホン酸		アミン				水浸漬 24 時間後のヘイズ (%)
		種類	添加部数	R <sup>s</sup>	R <sup>t</sup>	R <sup>r</sup>	添加部数	
実 施 例	3 2	P-トルエンスルホン酸	0. 4 3	ヘキシル	H	H	0. 2 3	2 9. 1
	3 3	P-トルエンスルホン酸	0. 4 3	テトラデシル	H	H	0. 4 9	1 8. 6
	3 4	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	ヘキシル	H	H	0. 2 3	2 2. 8
	3 5	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 1 5	デシル	H	H	0. 0 7	2 7. 8
	3 6	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	デシル	H	H	0. 3 6	1 7. 1
	3 7	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	ドデシル	H	H	0. 4 2	2 0. 1
	3 8	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	オクチル	オクチル	H	0. 5 5	3 2. 4
	3 9	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 3 7	オクチル	メチル	メチル	0. 1 8	2 9. 3
	4 0	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	オクチル	メチル	メチル	0. 3 6	2 3. 1
	4 1	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 7 5	ドデシル	メチル	メチル	0. 4 9	2 9. 1
比 較 例	1 2	—	0	—	—	—	0	7 7. 6
	1 3	—	0	デシル	H	H	0. 3 6	8 5. 9
	1 4	P-トルエンスルホン酸	0. 4 3	—	—	—	0	樹脂劣化
	1 5	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム					0. 8 0	7 6. 8
	1 6	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド					0. 3 3	6 0. 6

【0243】

実施例 42

(ポリビニルブチラール樹脂の調製)実施例 32 で合成したポリビニルブチラール樹脂を更に水洗及び乾燥し、ナトリウム塩の含有量を低減したポリビニルブチラール樹脂を得た。

得られたポリビニルブチラール樹脂のナトリウム含有量を ICP 発光分析法により測定したところ、20ppm であった。

また、ナトリウム塩の粒径は、3.5 μm であった。

【0243】

Working Example 42

polyvinyl butyral resin which is synthesized with (Manufacturing polyvinyl butyral resin) Working Example 32 furthermore water washing and drying was done, polyvinyl butyral resin which decreases content of sodium salt was acquired.

When sodium content of polyvinyl butyral resin which it acquires was measured due to the ICP photoemission analysis method, they were 20 ppm.

In addition, particle diameter of sodium salt was 3.5;μm.

【0244】

(樹脂膜の作製)得られたポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部を、実施例 32 と同様の条件で混練、プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様にして、耐湿白化性試験を行なった。

結果を表 11 に示した。

【0245】

実施例 43

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.17 重量部、及び、デシルアミン 0.09 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0246】

実施例 44

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.03 重量部、及び、デシルアミン 0.02 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0247】

実施例 45

デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.17 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0248】

実施例 46

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.17 重量部、及び、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.09 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0244】

(Production of resin film ) polyvinyl butyral resin 100parts by weight , triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight , dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight which are acquired, kneading , compression molding were donewith condition which is similar to Working Example 32, resin film of thickness 0.8mm was acquired.

It tested moisture-whiting resistance concerning resin film which it acquires, to similar to Working Example 1.

Result was shown in Table 11 .

【0245】

Working Example 43

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.1 7parts by weight , and decyl amine 0.09parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

【0246】

Working Example 44

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.03parts by weight , and decyl amine 0.02parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

【0247】

Working Example 45

Other than thing which uses N, N- dimethyl octylamine 0.1 7parts by weight in place of decyl amine 0.1 7parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

【0248】

Working Example 46

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.1 7parts by weight , and N, N- dimethyl octylamine 0.09parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .



[0249]

## 実施例 47

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.03 重量部、及び、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.02 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

[0250]

## 実施例 48

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.30 重量部、及び、N,N-ジメチルドデシルアミン 0.20 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

[0251]

## 実施例 49

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.12 重量部、及び、N,N-ジメチルドデシルアミン 0.08 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

[0252]

## 比較例 17

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部を使用しなかったこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

[0253]

## 比較例 18

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部を使用せず、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、デシルアミン 0.36 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

[0249]

## Working Example 47

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.03parts by weight , and N, N- dimethyl octylamine 0.02parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0250]

## Working Example 48

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.30parts by weight , and N, N- dimethyl dodecyl amine 0.20parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0251]

## Working Example 49

In place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.12 parts by weight , and N, N- dimethyl dodecyl amine 0.08parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0252]

## Comparative Example 17

Other than thing which does not use dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , or decyl amine 0.1 7parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0253]

## Comparative Example 18

You did not use dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , other than thing which uses decyl amine 0.36parts by weight in place of decyl amine 0.1 7parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 42,appraised.

Result was shown in Table 11 .

【0254】

## 比較例 19

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.30 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0255】

## 比較例 20

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.50 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0256】

## 比較例 21

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.33 重量部、及び、デシルアミン 0.17 重量部の代わりに、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 0.50 重量部を用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 11 に示した。

【0257】

【表 11】

[0254]

## Comparative Example 19

Other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.30parts by weight in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0255]

## Comparative Example 20

Other than thing which uses sodium dodecyl benzene sulfonate 0.50parts by weight in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0256]

## Comparative Example 21

Other than thing which uses dodecyl trimethyl ammonium chloride 0.50parts by weight in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.33parts by weight , and decyl amine 0.1 7parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 42, appraised.

Result was shown in Table 11 .

[0257]

[Table 11 ]

		スルホン酸		アミン				水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
		種類	添加部数	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	添加部数	
実 施 例	4 2	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 3 3	デシル	H	H	0. 1 7	1 8. 8
	4 3	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 1 7	デシル	H	H	0. 0 9	1 2. 5
	4 4	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 0 3	デシル	H	H	0. 0 2	1 7. 2
	4 5	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 3 3	オクチル	メチル	メチル	0. 1 7	1 0. 4
	4 6	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 1 7	オクチル	メチル	メチル	0. 0 9	1 1. 2
	4 7	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 0 3	オクチル	メチル	メチル	0. 0 2	1 3. 6
	4 8	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 3 0	デシル	メチル	メチル	0. 2 0	1 6. 4
	4 9	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 1 2	デシル	メチル	メチル	0. 0 8	1 7. 2
	1 7	—	0	—	—	—	0	3 3. 4
比 較 例	1 8	—	0	デシル	H	H	0. 3 6	5 9. 2
	1 9	ドデシルベンゼンスルホン酸	0. 3 0	—	—	—	0	樹脂劣化
	2 0	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム					0. 5 0	6 8. 4
例	2 1	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド					0. 5 0	5 4. 7

## 【0258】

## 実施例 50

## 実施例 32

で合成したポリビニルブチラル樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、オクタン酸 0.30 重量部、及び、デシルアミン 0.35 重量部を、実施例 32 と同様の条件で混練、プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様にして、耐湿白化性試験を行なった。

結果を表 12 に示した。

## 【0259】

## 実施例 51

デシルアミン 0.35 重量部の代わりに、ドデシルアミン 0.40 重量部を用いたこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

## 【0260】

## 【0258】

## Working Example 50

## Working Example 32

So polyvinyl butyral resin 100parts by weight, triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight, octanoic acid 0.30parts by weight, and decyl amine 0.35parts by weight which are synthesized, kneading, compression molding were done with condition which is similar to Working Example 32, resin film of thickness 0.8mm was acquired.

It tested moisture-whiting resistance concerning resin film which it acquires, to similar to Working Example 1.

Result was shown in Table 12.

## 【0259】

## Working Example 51

Other than thing which uses dodecyl amine 0.40parts by weight in place of decyl amine 0.35parts by weight, you obtained resin film to similar to Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12.

## 【0260】

## 実施例 52

デシルアミン 0.35 重量部の代わりに、テトラデシルアミン 0.45 重量部を用いたこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

【0261】

## 実施例 53

オクタン酸 0.30 重量部、及び、デシルアミン 0.35 重量部の代わりに、ミリスチン酸 0.50 重量部、及び、ドデシルアミン 0.40 重量部を用いたこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

【0262】

## 実施例 54

デシルアミン 0.35 重量部の代わりに、N,N-ジメチルドデシルアミン 0.45 重量部を用いたこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

【0263】

## 実施例 55

オクタン酸 0.30 重量部、及び、デシルアミン 0.35 重量部の代わりに、安息香酸 0.30 重量部、及び、ドデシルアミン 0.40 重量部を用いたこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

【0264】

## 比較例 22

デシルアミン 0.35 重量部を使用しなかったこと以外は、実施例 50 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 12 に示した。

【0265】

【表 12】

## Working Example 52

Other than thing which uses tetradecyl amine 0.45parts by weight in place of decyl amine 0.35parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12 .

[0261]

## Working Example 53

In place of octanoic acid 0.30parts by weight , and decyl amine 0.35parts by weight , other than thing which uses myristic acid 0.50parts by weight , and dodecyl amine 0.40parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12 .

[0262]

## Working Example 54

Other than thing which uses N, N- dimethyl dodecyl amine 0.45parts by weight in place of decyl amine 0.35parts by weight , youobtained resin film to similar to Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12 .

[0263]

## Working Example 55

In place of octanoic acid 0.30parts by weight , and decyl amine 0.35parts by weight , other than thing which uses benzoic acid 0.30parts by weight , and dodecyl amine 0.40parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12 .

[0264]

## Comparative Example 22

Other than thing which does not use decyl amine 0.35parts by weight , you obtained the resin film to similar to Working Example 50, appraised.

Result was shown in Table 12 .

[0265]

[Table 12 ]

		カルボン酸		アミン				水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
		種類	添加部数	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	添加部数	
実 施 例	5 0	オクタン酸	0.30	デシル	H	H	0.35	23.4
	5 1	オクタン酸	0.30	ドデシル	H	H	0.40	24.9
	5 2	オクタン酸	0.30	テトラデシル	H	H	0.45	23.7
	5 3	ミリスチン酸	0.50	ドデシル	H	H	0.40	29.6
	5 4	オクタン酸	0.30	ドデシル	メチル	メチル	0.45	29.6
	5 5	安息香酸	0.30	ドデシル	H	H	0.40	27.0
比較 例	2 2	オクタン酸	0.30	—	—	—	0	75.0

## 【0266】

## 実施例 56

## 実施例 42

で調製したポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量部を、実施例 32 と同様の条件で混練、プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様にして、耐湿白化性試験を行なった。

また、得られた樹脂膜を使用して実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、50 deg C、95%RH の雰囲気下に 4 週間放置した後、実施例 1 にあるような接着性(パンメル)試験を実施し、吸湿したガラス周辺部分の接着性を調べた。

この時、周辺部に、中央部に比べてガラスの剥離が顕著な部分(パンメル 0~1)があれば、この部分の幅を測定し、剥離距離とした。

結果を表 13 に示した。

## 【0267】

## 実施例 57

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量部の代わりに、ジ(n-ブチル)リン酸 0.17 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.13 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様に

## 【0266】

## Working Example 56

## Working Example 42

So polyvinyl butyral resin 100parts by weight, triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight, di (n- butyl ) phosphoric acid 0.16 parts by weight, and dodecyl amine 0.14 parts by weight which are manufactured, kneading, compression molding were done with condition which is similar to Working Example 32, resin film of thickness 0.8mm was acquired.

It tested moisture-whiting resistance concerning resin film which it acquires, to similar to Working Example 1.

In addition, using resin film which is acquired, it produced laminated glass to similar to Working Example 1, 4 weeks after leaving, it executed adhesiveness (pummel ) kind of test which is Working Example 1 under atmosphere of 50 deg C, 95%RH, it inspected adhesiveness of glass peripheral area which absorbed moisture is done.

If at time of this, in periphery, exfoliation of glass had marked portion (pummel 0~1) in comparison with center, it measured width of this portion, made peel separation.

Result was shown in Table 13.

## 【0267】

## Working Example 57

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.16 parts by weight, and other than thing which uses di (n- butyl ) phosphoric acid 0.17 parts by weight, N, N- dimethyl octylamine 0.13 parts by weight in place of dodecyl amine 0.14 weight, you obtained resin

して樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0268】

実施例 58

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ジ(n-エチルヘキシル)リン酸 0.19 重量部、ドデシルアミン 0.11 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0269】

実施例 59

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ジ(n-エチルヘキシル)リン酸 0.20 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.10 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0270】

実施例 60

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ジ(n-ドデシル)リン酸 0.20 重量部、ドデシルアミン 0.10 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0271】

実施例 61

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ジ(2-ドデシル)リン酸 0.21 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.09 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0272】

実施例 62

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ジフェニルリン酸 0.17 重量部、ドデシルアミン 0.13 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0268】

Working Example 58

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses di (n- ethylhexyl ) phosphoric acid 0.1 9parts by weight , dodecyl amine 0.1 1 part by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0269】

Working Example 59

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses di (n- ethylhexyl ) phosphoric acid 0.20parts by weight , N, N- dimethyl octylamine 0.1 0parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0270】

Working Example 60

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses di (n- dodecyl ) phosphoric acid 0.20parts by weight , dodecyl amine 0.1 0parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0271】

Working Example 61

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses di (2 -dodecyl ) phosphoric acid 0.21parts by weight , N, N- dimethyl octylamine 0.09parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0272】

Working Example 62

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses biphenyl phosphoric acid 0.1 7parts by weight , dodecyl amine 0.1 3 parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0273】

## 比較例 23

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、モノ(n-ドデシル)リン酸ナトリウム 0.30 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0274】

## 比較例 24

ジ(n-ブチル)リン酸 0.16 重量部、及び、ドデシルアミン 0.14 重量の代わりに、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド 0.33 重量部を用いたこと以外は、実施例 56 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 13 に示した。

【0275】

【表 13】

		リン酸			アミン				水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)	剝離距離 (mm)
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	添加部数	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	添加部数		
実 施 例	56	n-ブチル	n-ブチル	0.16	ドデシル	H	H	0.14	18.5	0
	57	n-ブチル	n-ブチル	0.17	オクチル	メチル	メチル	0.13	17.3	0
	58	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル	0.19	ドデシル	H	H	0.11	12.6	0
	59	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル	0.20	オクチル	メチル	メチル	0.10	14.6	0
	60	n-ドデシル	n-ドデシル	0.20	ドデシル	H	H	0.10	13.4	0
	61	n-ドデシル	n-ドデシル	0.21	オクチル	メチル	メチル	0.09	15.0	0
	62	フェニル	フェニル	0.17	ドデシル	H	H	0.13	16.7	0
比 較 例	23	n-ドデシルリン酸ナトリウム						0.30	57.9	9
	24	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド						0.33	54.7	11

【0276】

## 実施例 63

(1)ポリビニルアセタール樹脂の調製純水 2890g に、平均重合度 1700、鹸化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35 重量%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

【0273】

## Comparative Example 23

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses mono (n- dodecyl ) sodium phosphate 0.30parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0274】

## Comparative Example 24

di (n- butyl ) phosphoric acid 0.1 6 parts by weight , and other than thing which uses dodecyl trimethyl ammonium chloride 0.33parts by weight in place of dodecyl amine 0.1 4weight , you obtained resin film to similar to Working Example 56, appraised.

Result was shown in Table 13 .

【0275】

【Table 13】

【0276】

## Working Example 63

In manufacturing pure water 2890g of (1) polyvinyl acetal resin , hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g of 35 weight % , it precipitated reaction product .

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を行って、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

得られたポリビニルブチラル樹脂の平均重合度は 1700、ブチラル化度は 65 モル%、残存アセチル基量は 1 モル%、残存ビニルアルコール成分量は 34 モル%、中和塩 (NaCl) の含有量は、ナトリウム濃度で 20ppm、中和塩の粒子径 2  $\mu$  m であった。

【0277】

#### (2) 合わせガラス用中間膜の製造

上記で得られたポリビニルブチラル樹脂 100 部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート(3GH)40 部、カルボン酸の金属塩(接着剤調整剤)として 2-エチルブタン酸マグネシウム(炭素数 6)0.071 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)、紫外線吸収剤及び酸化防止剤を添加し、均一に攪拌混合した。

尚、上記 3GH 中の有機酸の含有量は 100ppm であった。

次いで、小型押出機(商品名「ラボプラストミル」、東洋精機社製)に T ダイを装着し、押出温度 80~180 deg C、金型出口温度 200 deg C の条件で、上記で得られた混合物を押出し製膜して、厚み 0.8mm 程度の合わせガラス用中間膜を得た。

【0278】

#### (3) 合わせガラスの製造

上記で得られた合わせガラス用中間膜を、恒温恒湿室で含水率が 0.4~0.5 重量%となるように調湿した後、フロートガラス(厚み 2.4mm)2 枚の間に挟み込み、ロール法で予備接着した。

次いで、予備接着された積層体をオートクレーブ中で温度 130 deg C、圧力 13kg/cm<sup>2</sup> の条件で本接着して、合わせガラスを得た。

【0279】

#### (4) 評価

上記で得られた合わせガラスの性能のパネル値を以下の方法で評価した。

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess, you washed unreacted n- butyl aldehyde and you neutralized sink, hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a neutralizing agent, furthermore did 2 hours water washing and drying with water of excess, acquired the polyvinyl butyral resin of white powder.

As for average degree of polymerization of polyvinyl butyral resin which it acquires 1700, as for degree of butyral formation as for 65 mole %, residual acetyl groups quantity as for 1 mole %, residual vinyl alcohol content as for content of 34 mole %, neutral salt (NaCl), it was a particle diameter 2  $\mu$  m of 20 ppm, neutral salt with sodium concentration.

【0277】

#### Production of (2) interlayer for laminated glass

Vis-a-vis polyvinyl butyral resin 100 parts which is acquired at description above, as the plasticizer, 2-ethyl butanoic acid magnesium (carbon number 6) 0.071 sections (2.8 X 10<sup>-4</sup> mole), it added ultraviolet absorber and antioxidant triethylene glycol-di-2-ethylbutanoate (3 GH) 40 sections, metal salt of carboxylic acid (adhesion strength regulation agent) as it agitated mixed to uniform.

Furthermore content of organic acid in above-mentioned 3 GH was 100 ppm.

Next, T-die was mounted in miniature extruder (tradename "laboratory plastic mill", Toyo Seiki supplied), with condition of the extrusion temperature 80~180 deg C, mold outlet temperature 200 deg C, blend which is acquired at description above extrusion film manufacture was done, interlayer for laminated glass of thickness 0.8mm extent was acquired.

【0278】

#### Production of (3) laminated glass

In order interlayer for laminated glass which is acquired at description above, for the moisture content to become 0.4 - 0.5 weight % with constant temperature-constant humidity chamber moisture adjustment after doing, float glass (thickness 2.4mm) between 2 prebonding it did with inserting, roll method.

Next, in autoclave this adhesion doing laminate which prebonding is done with condition of temperature 130 deg C, pressure 13kg/cm<sup>2</sup>, it acquired laminated glass.

【0279】

#### (4) appraisal

pummel value of performance of laminated glass which is acquired at description above was appraised with method below.



耐湿性については、実施例 1 に記載の方法で評価した。

その結果は表 14 に示すとおりであった。

【0280】

評価方法

(1) パンメル値

-18±0.6 deg C の温度下に 16 時間放置して調湿した合わせガラスを頭部が 0.45Kg のハンマーで叩いて、ガラスの粒子径が 6mm 以下となるまで粉碎した。

次いで、ガラスが部分剥離した後の中間膜の露出度を予めグレード付けした限度見本で判定し、その結果を表 1 に示す判定基準に従ってパンメル値として表した。

尚、パンメル値は、(イ)初期、(ロ)50 deg C-1 ヶ月後、(ハ)50 deg C-2 ヶ月後の 3 条件について求めた。

上記パンメル値が大きいほど中間膜とガラスとの接着力も大きく、パンメル値が小さいほど中間膜とガラスとの接着力も小さい。

【0281】

実施例 64

~69

接着力調整剤として表 14 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 63 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0282】

比較例 25

合わせガラス用中間膜の製造において、カルボン酸の金属塩として、2-エチルブタン酸マグネシウム 0.071 部の代わりに、酢酸マグネシウム(炭素数 2)0.04 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)を添加したこと以外は実施例 63 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0283】

比較例 26

接着力調整剤として表 14 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 63

below.

Concerning moisture resistance, you appraised with method which is stated in Working Example 1.

Result was as shown in Table 1 4.

【0280】

Appraisal method

(1) pummel value

- 18 +/- 16 hours leaving under temperature of 0.6 deg C, head portion hitting laminated glass which controlled temperature it does with hammer of 0.45 Kg, until particle diameter of glass 6 mm or less ago, powder fragment it did.

Next, glass partial peeling after doing, decided with limit sample which grade does degree of exposure of interlayer film beforehand, following to the criteria which shows result in Table 1, displayed as pummel value.

Furthermore it sought pummel value, (J2) initial stage, (jp2) 50 deg C-one month later, (jp3) concerning 3 conditions of 50 deg C-2 months later.

When above-mentioned pummel value is large, also adhesion strength of interlayer film and glass is large, when pummel value is small, also adhesion strength of the interlayer film and glass is small.

【0281】

Working Example 64

- 69

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 1 4 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 63.

【0282】

Comparative Example 25

At time of producing interlayer for laminated glass, as metal salt of carboxylic acid, 2-ethyl butanoic acid magnesium 0.071 in place of section, magnesium acetate (carbon number 2) other than thing which adds 0.04 section ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole) interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 63.

【0283】

Comparative Example 26

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 1 4 as adhesion

と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0284】

実施例 64

~69 並びに比較例 25 及び 26 で得られた合わせガラスの性能を実施例 63 と同様にして評価した。

その結果は表 14 に示すとおりであった。

【0285】

【表 14】

		可塑剤	カルボン酸の金属塩（接着力調整剤）		パンメル値			水浸漬 24 時間後のヘイズ (%)
		種類（添加量）	種類	添加量（ $\times 10^{-4}$ モル）	初期	経時後 A	経時後 B	
実 施 例	63	3 GH (40)	2-エチルブタン酸マグネシウム	0.071 (2.8)	5	5	5	41
	64	3 GH (40)	ペンタン酸マグネシウム	0.063 (2.8)	5	5	5	49
	65	3 GH (40)	2-エチルブタン酸亜鉛	0.088 (3.0)	5	4	4	38
	66	3 GH (40)	ペンタン酸カリウム	0.045 (3.2)	5	5	5	27
	67	3 GH (40)	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.079 (2.8)	5	3	2	38
	68	3 GH (40)	2-エチルヘキサン酸マグネシウム	0.087 (2.8)	5	3	2	31
	69	3 GH (40)	デカン酸マグネシウム	0.103 (2.8)	5	1	1	28
比 較 例	25	3 GH (40)	酢酸マグネシウム	0.040 (2.8)	5	5	5	92
	26	3 GH (40)	ブタン酸マグネシウム	0.056 (2.8)	5	5	5	90

【0286】

実施例 70

合わせガラス用中間膜の配合組成を、ポリビニルアセタール樹脂として実施例 65 の場合と同様にして調整したポリビニルブチラール樹脂(平均重合度 1650、ブチラール化度 67 モル%、残存アセチル基量 1 モル%、残存ビニルアルコール成分量 32 モル%、ナトリウム含量 20ppm、中和塩の粒子径  $2\mu\text{m}$ )100 部、可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)38 部、カルボン酸の金属塩として 2-エチルブタン酸マグネシウム(炭素数 6)0.071 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)、紫外線吸収剤及び酸化防止剤としたこと以外は実施例 63 と同様にして、合わせガラス用中間膜を得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜を用い、実施例 63 と同様にして合わせガラスを得た。

strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 63.

【0284】

Working Example 64

- You appraised performance of laminated glass which is acquired with 69 and Comparative Example 25 and 26 in same way as Working Example 63.

Result was as shown in Table 14.

【0285】

[Table 14]

【0286】

Working Example 70

triethylene glycol -di- 2- ethyl hexanoate (3 GO ) 38 sections, as metal salt of carboxylic acid polyvinyl butyral resin which you adjusted in same way as case of Working Example 65 with blend composition of interlayer for laminated glass , as polyvinyl acetal resin (particle diameter  $2\mu\text{m}$  of average degree of polymerization 1650, degree of butyral formation 67mole % , residual acetyl groups quantitative 1 mole % , residual vinyl alcohol content 32mole % , sodium content 20ppm , neutral salt ) as 100 parts , plasticizer 2 -ethyl butanoic acid magnesium (carbon number 6 ) 0.071 sections( $2.8 \times 10^{-4}$  mole ), other than thing which is made ultraviolet absorber and antioxidant the interlayer for laminated glass was acquired with as similar to Working Example 63.

laminated glass was acquired making use of interlayer for laminated glass which is acquired at description above, to similar to Working Example 63.

[0287]

実施例 71

及び 72

接着力調整剤として表 15 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 70 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

[0288]

実施例 73

ポリビニルアセタール樹脂として純水による洗浄により中和塩(塩化ナトリウム)のナトリウム含有量を 10ppm としたポリビニルブチラール樹脂(平均重合度 1650、ブチラール化度 67 モル%、残存アセチル基量 1 モル%、残存ビニルアルコール成分量 32 モル%)を用いたこと以外は実施例 70 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

[0289]

実施例 74

~78

接着力調整剤として表 15 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 70 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

[0290]

比較例 27

合わせガラス用中間膜の製造において、カルボン酸の金属塩として、2-エチルブタン酸マグネシウム 0.071 部の代わりに、酢酸マグネシウム(炭素数 2)0.04 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)を添加したこと以外は実施例 70 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

[0291]

実施例 70

~78 及び比較例 27 で得られた合わせガラスの性能を実施例 63 と同様にして評価した。

その結果は表 15 に示すとおりであった。

[0292]

【表 15】

[0287]

Working Example 71

And 72

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 15 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 70.

[0288]

Working Example 73

As polyvinyl acetal resin other than thing which uses polyvinyl butyral resin (average degree of polymerization 1650, degree of butyral formation 67mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole %, residual vinyl alcohol content 32mole %) which designates sodium content of neutral salt (sodium chloride) as 10 ppm with washing the interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with pure water with as similar to Working Example 70.

[0289]

Working Example 74

- 78

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 15 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 70.

[0290]

Comparative Example 27

At time of producing interlayer for laminated glass, as metal salt of carboxylic acid, 2-ethyl butanoic acid magnesium 0.071 in place of section, magnesium acetate (carbon number 2) other than thing which adds 0.04 section ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole) interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 70.

[0291]

Working Example 70

- You appraised performance of laminated glass which is acquired with 78 and Comparative Example 27 in same way as Working Example 63.

Result was as shown in Table 15.

[0292]

[Table 15]

		可塑剤	カルボン酸の金属塩 (接着力調整剤)		パンメル値			水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
		種類 (添加量)	種類	添加量 ( $\times 10^{-4}$ モル)	初期	経時後 A	経時後 B	
実施例	70	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.071 (2.8)	5	5	5	42
	71	3GO (38)	ヘキサノ酸マグネシウム	0.087 (2.8)	5	5	4	34
	72	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム 酢酸カリウム	0.061 (2.0) 0.021 (2.5)	5	4	4	38
	73	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.071 (2.8)	5	5	5	21
	74	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.079 (2.8)	5	3	2	37
	75	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.097 (2.8)	5	3	1	33
	76	3GO (38)	ヘキサノ酸マグネシウム	0.095 (2.8)	5	2	1	29
	77	3GO (38)	ヘキサノ酸マグネシウム	0.103 (2.8)	5	2	1	32
	78	3GO (38)	2-エチルペンタン酸マグネシウム 酢酸カリウム	0.061 (2.0) 0.021 (2.5)	5	3	2	39
	79	3GO (38)	酢酸マグネシウム	0.040 (2.8)	5	5	5	92

## 【0293】

## 実施例 79

合わせガラス用中間膜の配合組成を、ポリビニルアセタール樹脂としてポリビニルブチラール樹脂 (平均重合度 1720、ブチラール化度 66 モル%、残存アセチル基量 1 モル%、残存ビニルアルコール成分量 33 モル%、ナトリウム含量 20 ppm、中和塩の粒子径  $2\mu\text{m}$ )100 部、可塑剤としてテトラエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(4GO)39 部、カルボン酸の金属塩として 2-エチルペンタン酸マグネシウム (炭素数 7)0.079 部 ( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)、紫外線吸収剤及び酸化防止剤としたこと以外は実施例 63 と同様にして、合わせガラス用中間膜を得た。

上記で得られた合わせガラス用中間膜を用い、実施例 63 と同様にして、合わせガラスを得た。

## 【0294】

## 実施例 80

~82

接着力調整剤として表 16 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 79 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

## 【0293】

## Working Example 79

With blend composition of interlayer for laminated glass, as polyvinyl acetal resin tetraethylene glycol -di- 2-ethyl hexanoate (4 GO) 39 sections, as metal salt of carboxylic acid polyvinyl butyral resin (particle diameter  $2\mu\text{m}$  of average degree of polymerization 1720, degree of butyral formation 66mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole %, residual vinyl alcohol content 33mole %, sodium content 20ppm, neutral salt) as 100 parts, plasticizer 2-ethyl pentanoic acid magnesium (carbon number 7) 0.079sections ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole), other than thing which is made ultraviolet absorber and the antioxidant interlayer for laminated glass was acquired with as similar to Working Example 63.

laminated glass was acquired making use of interlayer for laminated glass which is acquired atdescription above, to similar to Working Example 63.

## 【0294】

## Working Example 80

- 82

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 16 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass wereacquired with as similar to Working Example 79.

[0295]

## 比較例 28

合わせガラス用中間膜の製造において、カルボン酸の金属塩として、2-エチルペンタン酸マグネシウム 0.079 部の代わりに、酢酸マグネシウム (炭素数 2)0.04 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)を添加したこと以外は実施例 79 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

[0296]

## 実施例 79

~82 及び比較例 28 で得られた合わせガラスの性能を実施例 63 と同様にして評価した。

その結果は表 16 に示すとおりであった。

[0297]

【表 16】

		可塑剤		カルボン酸の金属塩（接着力調整剤）		パンメル値			水浸漬 24 時間 後のヘイズ （％）
		種類（添加量）	種類	添加量（ $\times 10^{-4}$ モル）	初期	経時後 A	経時後 B		
実施例	78	4 G 0（39）	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.079（2.8）	5	5	5	32	
	80	4 G 0（39）	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.071（2.8）	5	3	2	40	
	81	4 G 0（39）	2-エチルペンタン酸マグネシウム	0.087（2.8）	5	3	1	28	
	82	4 G 0（39）	1-ノルブタン酸マグネシウム	0.095（2.8）	5	3	2	25	
比較例	28	4 G 0（39）	酢酸マグネシウム	0.040（2.8）	5	5	5	92	

[0298]

## 実施例 83

合わせガラス用中間膜の配合組成を、ポリビニルアセタール樹脂として純水による洗浄により中和塩 (塩化ナトリウム) の含有量をナトリウム濃度で 20ppm、中和塩の粒子  $2 \mu\text{m}$  としたポリビニルブチラール樹脂 (平均重合度 1650、ブチラール化度 68 モル%、残存アセチル基量 1 モル%、残存ビニルアルコール成分量 31 モル%)100 部、可塑剤としてジヘキシルアジペート (DHA)36 部、カルボン酸の金属塩として 2-エチルペンタン酸マグネシウム (炭素数 6)0.071 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)、紫外線吸収剤及び酸化防止剤としたこと以外は実施例 63 と同様にして、合わせガラス用中間膜を得た。

[0295]

## Comparative Example 28

At time of producing interlayer for laminated glass, as metal salt of carboxylic acid, 2-ethyl pentanoic acid magnesium 0.079 in place of section, magnesium acetate (carbon number 2) other than thing which adds 0.04 section ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole) interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with similar to Working Example 79.

[0296]

## Working Example 79

- You appraised performance of laminated glass which is acquired with 82 and Comparative Example 28 in same way as Working Example 63.

Result was as shown in Table 16.

[0297]

[Table 16]

[0298]

## Working Example 83

With blend composition of interlayer for laminated glass, as polyvinyl acetal resin with pure water di hexyl adipate (DHA)36 sections, as metal salt of carboxylic acid with washing polyvinyl butyral resin which is made particle  $2 \mu\text{m}$  of 20 ppm, neutral salt with sodium concentration (average degree of polymerization 1650, degree of butyral formation 68 mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole %, residual vinyl alcohol content 31 mole %) content of the neutral salt (sodium chloride) as 100 parts, plasticizer 2-ethyl butanoic acid magnesium (carbon number 6) 0.071 sections ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole), other than the thing which is made ultraviolet absorber and antioxidant to similar to Working Example 63, interlayer for laminated glass was acquired.

上記で得られた合わせガラス用中間膜を用い、実施例 63 と同様にして、合わせガラスを得た。

【0299】

実施例 84

及び 85

接着力調整剤として表 17 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 83 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0300】

比較例 29

合わせガラス用中間膜の製造において、カルボン酸の金属塩として、2-エチルブタン酸マグネシウム 0.071 部の代わりに、酢酸マグネシウム(炭素数 2) 0.04 部( $2.8 \times 10^{-4}$  モル)を添加したこと以外は実施例 83 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0301】

比較例 30

接着力調整剤として表 17 に示すようなカルボン酸の金属塩を含有させたこと以外は実施例 83 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

【0302】

実施例 83

~85 並びに比較例 29 及び 30 で得られた合わせガラスの性能を実施例 63 と同様にして評価した。

その結果は表 17 に示すとおりであった。

【0303】

【表 17】

laminated glass was acquired making use of interlayer for laminated glass which is acquired at description above, to similar to Working Example 63.

[0299]

Working Example 84

And 85

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 17 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 83.

[0300]

Comparative Example 29

At time of producing interlayer for laminated glass, as metal salt of carboxylic acid, 2-ethyl butanoic acid magnesium 0.071 in place of section, magnesium acetate (carbon number 2) other than thing which adds 0.04 section ( $2.8 \times 10^{-4}$  mole) interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 83.

[0301]

Comparative Example 30

Other than thing which contains metal salt of kind of carboxylic acid which is shown in Table 17 as adhesion strength regulation agent interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 83.

[0302]

Working Example 83

- You appraised performance of laminated glass which is acquired with 85 and Comparative Example 29 and 30 in same way as Working Example 63.

Result was as shown in Table 17.

[0303]

[Table 17]

		可塑剤	カルボン酸の金属塩 (接着力調整剤)		パンメル値			水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
		種類 (添加量)	種類	添加量 ( $\times 10^{-4}$ モル)	初期	経時後 A	経時後 B	
実施例	83	DHA (36)	2-エチルヘキサン酸マグネシウム	0.071 (2.8)	5	5	4	38
	84	DHA (36)	ペンタン酸マグネシウム	0.063 (2.8)	5	5	4	46
	85	DHA (36)	2-エチルヘキサン酸マグネシウム	0.079 (2.8)	5	3	2	26
比較例	29	DHA (36)	酢酸マグネシウム	0.040 (2.8)	5	5	5	92
	30	DHA (36)	ブタン酸マグネシウム	0.056 (2.8)	5	5	5	84

## 【0304】

## 実施例 86

## 実施例 42

で調製したポリビニルブチラル樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、樟脳スルホン酸 0.056 重量部、及び、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部を、実施例 42 と同様の条件で混練、プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様にして、耐湿白化性試験を行なった。

結果を表 18 に示した。

## 【0305】

## 実施例 87

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、ヒドロキシプロパンスルホン酸 0.043 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.057 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

## 【0306】

## 実施例 88

樟脳スルホン酸 0.056 重量部の代わりに、メチレンスルホン酸 0.056 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

## 【0307】

## 実施例 89

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチル

## 【0304】

## Working Example 86

## Working Example 42

So polyvinyl butyral resin 100parts by weight, triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight, camphor sulfonic acid 0.056parts by weight, and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight which are manufactured, kneading, compression molding were donewith condition which is similar to Working Example 42, resin film of thickness 0.8mm was acquired.

It tested moisture-whiting resistance concerning resin film which it acquires, to similar to Working Example 1.

Result was shown in Table 18.

## 【0305】

## Working Example 87

In place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight, other than thing which uses hydroxypropane sulfonic acid 0.043parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.057parts by weight, you obtained resin film to similar to the Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18.

## 【0306】

## Working Example 88

Other than thing which uses mesitylene sulfonic acid 0.056parts by weight in place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight, you obtained resin film to similar to Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18.

## 【0307】

## Working Example 89

In place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N,

オクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.08 重量部及びピリジン 0.02 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0308】

実施例 90

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.061 重量部及び p-トルイジン 0.039 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0309】

実施例 91

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、1,1-シクロヘキサン二酢酸 0.048 重量部及びドデシルアミン 0.104 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0310】

実施例 92

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、サリチル酸 0.042 重量部及びドデシルアミン 0.06 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0311】

比較例 31

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、ピリジン 0.1 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0312】

比較例 32

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、サリチル酸 0.1 重量部を用いたこと以外は、実施例 86

N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.08parts by weight and pyridine 0.02parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0308】

Working Example 90

In place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , other than thing which uses dodecylbenzene sulfonic acid 0.061parts by weight and p- toluidine 0.039parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0309】

Working Example 91

In place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , 1 and 1 -cyclohexane diacetic acid 0.048parts by weight and other than the thing which uses dodecyl amine 0.1 04 parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0310】

Working Example 92

In place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , other than thing which uses salicylic acid 0.042parts by weight and dodecyl amine 0.06parts by weight , you obtained resin film to similar to the Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0311】

Comparative Example 31

Other than thing which uses pyridine 0.1 parts by weight in place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0312】

Comparative Example 32

Other than thing which uses salicylic acid 0.1 parts by weight in place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , you obtained



と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0313】

比較例 33

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、樟脳スルホン酸ナトリウム 0.1 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0314】

比較例 34

樟脳スルホン酸 0.056 重量部及び N,N-ジメチルオクチルアミン 0.044 重量部の代わりに、塩化ピリジニウム 0.1 重量部を用いたこと以外は、実施例 86 と同様にして樹脂膜を得、評価した。

結果を表 18 に示した。

【0315】

【表 18】

resin film to similar to Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0313】

Comparative Example 33

Other than thing which uses camphor sodium sulfonate 0.1 parts by weight in place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0314】

Comparative Example 34

Other than thing which uses pyridinium chloride 0.1 parts by weight in place of camphor sulfonic acid 0.056parts by weight and N, N- dimethyl octylamine 0.044parts by weight , you obtained resin film to similar to Working Example 86, appraised.

Result was shown in Table 18 .

【0315】

[Table 18 ]

		有機酸		アミン		水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)
		種類	添加部数	種類	添加部数	
実 施 例	8 8	樟脳スルホン酸	0.056	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.044	25.7
	8 7	ヒドロキシプロパンスルホン酸	0.043	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.057	29.0
	8 8	マンチレンスルホン酸	0.056	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.044	20.4
	8 9	ドデシルベンゼンスルホン酸	0.08	ピリジン	0.02	21.4
	9 0	ドデシルベンゼンスルホン酸	0.061	p-トルイジン	0.039	19.8
	9 1	1,1-シクロヘキサン 二酢酸	0.048	ドデシルアミン	0.104	26.9
	9 2	サリチル酸	0.042	ドデシルアミン	0.06	26.1
比 較 例	3 1	—	—	ピリジン	0.1	46.2
	3 2	サリチル酸	0.1	—	—	35.1
	3 3	樟脳スルホン酸ナトリウム			0.1	66.2
	3 4	塩化ピリジニウム			0.1	54.7

【0316】

【0316】

## 実施例 93

## 実施例 42

で調製したポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部、オクタン酸 0.4 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.11 重量部、及び、2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部を、実施例 42 と同様の条件で混練、プレス成形し、厚さ 0.8mm の樹脂膜を得た。

得られた樹脂膜について、実施例 1 と同様にして、耐湿白化性試験を行なった。

【0317】

更に、上記樹脂膜を 2 枚のガラス板(4×4cm)の間に挟着して合わせガラスを得、得られた合わせガラスについて下記方法にて剥離試験を行った。

得られた結果を表 19 に示した。

【0318】

(剥離試験)合わせガラスを温度 60 deg C の水中に 1 週間浸漬した後、温度 80 deg C のオーブンにて 4 時間乾燥した。

この水中浸漬及びオープン乾燥の工程を 3 回繰り返した後、合わせガラスの周辺における中間膜の剥離の有無を目視にて確認した。

【0319】

## 実施例 94

N,N-ジメチルオクチルアミンの量を 0.28 重量部に変更したこと以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0320】

## 実施例 95

オクタン酸の量を 0.1 重量部に、N,N-ジメチルオクチルアミンの量を 0.06 重量部にそれぞれ変更したこと以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0321】

## 実施例 96

オクタン酸の量を 0.2 重量部に、N,N-ジメチルオクチルアミンの量を 0.09 重量部にそれぞれ変更し、更に、2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりに 2-エチルヘキサン酸マグネシウム

## Working Example 93

## Working Example 42

So polyvinyl butyral resin 100parts by weight , triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40parts by weight , octanoic acid 0.4 parts by weight , N, N- dimethyl octylamine 0.1 1 part by weight , and 2 -ethylbutyric acid magnesium 0.037parts by weight where it manufactures, kneading , compression molding were donewith condition which is similar to Working Example 42, resin film of thickness 0.8mm was acquired.

It tested moisture-whiting resistance concerning resin film which it acquires, to similar to Working Example 1.

【0317】

Furthermore, sandwitching doing above-mentioned resin film between 2 glass sheet (4 X 4cm ), you obtained laminated glass , you did peel test with below-mentioned method concerning laminated glass which is acquired.

Result which it acquires was shown in Table 1 9.

【0318】

(peel test ) laminated glass in underwater of temperature 60deg C 1 week after soaking, 4 hours was dried with oven of temperature 80deg C.

thrice after repeating step of this immersion in water and oven drying, the presence or absence of exfoliation of interlayer film in periphery of laminated glass wasverified with visual .

【0319】

## Working Example 94

Other than thing which modifies quantity of N, N- dimethyl octylamine in 0.28 parts by weight , it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, it showed result which is acquired in Table 1 9.

【0320】

## Working Example 95

Quantity of octanoic acid in 0.1 parts by weight , it showed result which thequantity of N, N- dimethyl octylamine other than thing which is modifiedrespectively in 0.06 parts by weight , it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in Table 1 9.

【0321】

## Working Example 96

It showed result which quantity of octanoic acid in 0.2 parts by weight , itmodified quantity of N, N- dimethyl octylamine respectively in 0.09 parts by weight , furthermore, other than 2 -ethylbutyric acid magnesium 0.037parts by weight use 2

0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0322】

実施例 97

オクタン酸の量を 0.1 重量部に、N,N-ジメチルオクチルアミンの量を 0.06 重量部にそれぞれ変更し、更に、2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりに 2-エチルヘキサン酸マグネシウム 0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0323】

実施例 98

オクタン酸の量を 0.1 重量部に変更し、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.11 重量部及び 2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりにデシルアミン 0.06 重量部及び 2-エチルヘキサン酸マグネシウム 0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0324】

実施例 99

オクタン酸 0.4 重量部の代わりにジ(2-エチルヘキシル)リン酸 0.03 重量部を用い、N,N-ジメチルオクチルアミンの量を 0.02 重量部に変更した以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0326】

比較例 36

オクタン酸及び N,N-ジメチルオクチルアミンを用いなかった以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0327】

比較例 37

N,N-ジメチルオクチルアミンを用いなかった以外は、実施例 93 と同様にして樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

-ethyl magnesium hexanoate 0.045 parts by weight for substituting, it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in Table 1 9.

【0322】

Working Example 97

It showed result which quantity of octanoic acid in 0.1 parts by weight, it modified quantity of N, N- dimethyl octylamine respectively in 0.06 parts by weight, furthermore, other than 2-ethylbutyric acid magnesium 0.037 parts by weight use 2-ethyl magnesium hexanoate 0.045 parts by weight for substituting, it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in Table 1 9.

【0323】

Working Example 98

It modified quantity of octanoic acid in 0.1 parts by weight, N, N- dimethyl octylamine 0.1 1 part by weight and 2-ethylbutyric acid magnesium 0.037 parts by weight it showed result which other than using decyl amine 0.06 parts by weight and 2-ethyl magnesium hexanoate 0.045 parts by weight, it produced resin film and laminated glass in substituting to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in Table 1 9.

【0324】

Working Example 99

Other than modifying quantity of N, N- dimethyl octylamine in 0.02 parts by weight making use of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid 0.03 parts by weight, it produced resin film and laminated glass in place of octanoic acid 0.4 parts by weight to similar to Working Example 93, and it appraised, it showed result which is acquired in Table 1 9.

【0326】

Comparative Example 36

Besides octanoic acid or N, N- dimethyl octylamine are not used, it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, it showed the result which is acquired in Table 1 9.

【0327】

Comparative Example 37

Besides N, N- dimethyl octylamine is not used, it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, it showed result which is acquired in Table 1 9.

【0328】

## 比較例 38

オクタン酸を用いなかった以外は、実施例 93 と同様に樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0329】

## 比較例 39

オクタン酸及び N,N-ジメチルオクチルアミンを用いず、2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりに 2-エチルヘキサン酸マグネシウム 0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様に樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0330】

## 比較例 40

オクタン酸 0.4 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.11 重量部及び 2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりに、オクタン酸 0.2 重量部及び 2-エチルヘキサン酸マグネシウム 0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様に樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0331】

## 比較例 41

オクタン酸 0.4 重量部、N,N-ジメチルオクチルアミン 0.11 重量部及び 2-エチル酪酸マグネシウム 0.037 重量部の代わりに、オクタン酸 0.1 重量部及び 2-エチルヘキサン酸マグネシウム 0.045 重量部を用いた以外は、実施例 93 と同様に樹脂膜及び合わせガラスの作製並びに評価を行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0332】

【表 19】

【0328】

## Comparative Example 38

Besides octanoic acid is not used, it produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, it showed result which is acquired in Table 19.

【0329】

## Comparative Example 39

You did not use octanoic acid or N, N- dimethyl octylamine , other than 2 -ethylbutyric acid magnesium 0.037parts by weight use 2-ethyl magnesium hexanoate 0.045parts by weight for substituting, you produced resin film and laminated glass to similar to Working Example 93, and you appraised, you showed result which is acquired in Table 19.

【0330】

## Comparative Example 40

octanoic acid 0.4 parts by weight , N, N- dimethyl octylamine 0.1 1 part by weight and 2 -ethylbutyric acid magnesium 0.037parts by weight in substituting, it showed result which other than using octanoic acid 0.2 parts by weight and 2 -ethyl magnesium hexanoate 0.045parts by weight , it produced resin film and the laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in the Table 19.

【0331】

## Comparative Example 41

octanoic acid 0.4 parts by weight , N, N- dimethyl octylamine 0.1 1 part by weight and 2 -ethylbutyric acid magnesium 0.037parts by weight in substituting, it showed result which other than using octanoic acid 0.1 parts by weight and 2 -ethyl magnesium hexanoate 0.045parts by weight , it produced resin film and the laminated glass to similar to Working Example 93, and it appraised, is acquired in the Table 19.

【0332】

【Table 19】

		有機酸		アミン		有機酸マグネシウム		水浸漬 24 時間 後のヘイズ (%)	膜剥離の 有無
		種類	添加部数	種類	添加部数	種類	添加部数		
実 施 例	93	オクタン酸	0.4	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.11	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	24.3	無し
	94	オクタン酸	0.4	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.28	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	22.5	無し
	95	オクタン酸	0.1	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.08	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	25.3	無し
	96	オクタン酸	0.2	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.09	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	19.0	無し
	97	オクタン酸	0.1	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.08	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	20.6	無し
	98	オクタン酸	0.1	デシルアミン	0.08	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	19.4	無し
	99	2-(2-エチルヘキシル)リン酸	0.03	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.02	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	25.6	無し
比 較 例	35	—	—	—	—	—	—	33.4	有り
	36	—	—	—	—	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	38.9	無し
	37	オクタン酸	0.4	—	—	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	38.6	無し
	38	—	—	N,N-ジメチルオクチルアミン	0.11	2-エチル 酪酸マグネシウム	0.037	71.2	無し
	39	—	—	—	—	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	35.2	無し
	40	オクタン酸	0.2	—	—	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	26.7	無し
	41	オクタン酸	0.1	—	—	2-エチルヘキサン 酸マグネシウム	0.045	28.8	無し

## 【0333】

## 実施例 100

(1)ポリビニルアセタール樹脂の調製純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用の中和剤である水酸化カリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。

この樹脂の平均ブチラール化度は 64 モル%、残存アセチル基量は 1 モル%であった。

## 【0334】

## (2)合わせガラス用中間膜の製造

上記ポリビニルブチラール樹脂(平均重合度 1700、平均ブチラール化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%)100 部に対して、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 部、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部、アミンとしてジメチルオクチルアミン 0.25

## 【0333】

## Working Example 100

In manufacturing pure water 2890g of (1) polyvinyl acetal resin, hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole %.

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product.

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess, you washed unreacted n- butyl aldehyde and you neutralized sink, hydrochloric acid catalyst with potassium hydroxide aqueous solution which is a common neutralizing agent, furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess, acquired polyvinyl butyral resin of white powder.

As for even degree of butyral formation of this resin as for 64 mole %, residual acetyl groups quantity it was 1 mole %.

## 【0334】

## Production of (2) interlayer for laminated glass

Above-mentioned polyvinyl butyral resin (average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole %) vis-a-vis 100 parts, as plasticizer the triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 section, as organic acid it added dimethyl octylamine 0.25 section dodecylbenzene sulfonic

部を添加し、ミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機で 150 deg C、30 分間プレス成形して、平均膜厚 0.76mm の合わせガラス用中間膜を得た。

得られた中間膜のカリウム含有量を ICP 発光元素分析で測定した結果、45ppm であった。

#### 【0335】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)を用いて測定した結果、 $5\mu\text{m}$  であった。

#### 【0336】

##### (3)合わせガラスの製造

上記中間膜を用い、両側から透明なフロートガラス(縦 30cm×横 30cm×厚さ 2.5mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに 90 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備接着された合わせガラスを、エアークレープ中で圧力  $12\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 135 deg C の条件で 20 分間本接着を行い、合わせガラスを得た。

#### 【0337】

##### (4)評価

上記で得られた合わせガラスについて、以下の方法で耐湿性試験を行った。

その結果は表 20 に示すとおりであった。

#### 【0338】

##### 耐湿性試験

JIS R-3212「自動車用安全ガラス試験方法」に準拠して、合わせガラスを 50 deg C-95%RH の雰囲気下に 2 週間放置し、その後、白化している部分の距離(白化距離)を合わせガラスの周辺から測定した。

#### 【0339】

##### 実施例 101

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の

acid 0.75 section, as amine, with mixing roller in satisfactory melt mixing after doing, 150 deg C, 30minute compression molding it did with compression molding machine, acquired interlayer for laminated glass of the average film thickness 0.76mm.

It was a result and 45 ppm which measured potassium content of interlayer film which it acquires with ICP light emitting elemental analysis.

#### 【0335】

It was a result and  $5\mu\text{m}$  which measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above making use of time-of-flight type secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS).

#### 【0336】

##### Production of (3) laminated glass

Making use of above-mentioned interlayer film, from both sides putting between with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 2.5mm), while inserting this into rubber bag, 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven with degree of vacuum of 20 torr, furthermore 30 minute keeping with 90 deg C the vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which prebonding is done, in air type autoclave it did main adhesion of 20 min with condition of pressure  $12\text{kg}/\text{cm}^2$ , temperature 135deg C, acquired laminated glass.

#### 【0337】

##### (4) appraisal

moisture resistance test was done with method below concerning laminated glass which is acquired at description above.

Result was as shown in Table 20.

#### 【0338】

##### moisture resistance test

Conforming to JIS R-3212 "automotive safety glass test method", 2 weeks it left laminated glass under atmosphere of 50 deg C-95%RH, after that, it measured distance (whitening distance) of portion which whitening has been done from periphery of laminated glass.

#### 【0339】

##### Working Example 101

octanoic acid 0.30 section was added in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, at time of

代わりに、オクタン酸 0.30 部を添加し、アミンとしてジメチルオクチルアミン 0.25 部の代わりにドデシルアミン 0.40 部を添加した以外は実施例 100 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

カリウム含有量は 49ppm であった。

【0340】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ  $4\mu\text{m}$  であった。

【0341】

実施例 102

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の代わりに、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 0.20 部を添加した以外は実施例 100 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

カリウム含有量は 55ppm であった。

【0342】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ  $3\mu\text{m}$  であった。

【0343】

実施例 103

合わせガラス用中間膜の製造において、接着剤調整剤として、ステアリン酸カリウム 0.75 部を添加したこと以外は実施例 100 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

カリウム含有量は 350ppm であった。

【0344】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ  $8\mu\text{m}$  であった。

【0345】

比較例 42

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったこと以外は実施例 100 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

producing interlayer for laminated glass, as organic acid, other than adding dodecyl amine 0.40 section in place of dimethyl octylamine 0.25 section as amine, interlayer for laminated glass and the laminated glass were acquired with as similar to Working Example 100.

potassium content was 49 ppm.

【0340】

When it measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were  $4\mu\text{m}$ .

【0341】

Working Example 102

Other than adding di (2 -ethylhexyl ) phosphoric acid 0.20 section in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, at time of producing interlayer for laminated glass, as organic acid, interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 100.

potassium content was 55 ppm.

【0342】

When it measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were  $3\mu\text{m}$ .

【0343】

Working Example 103

At time of producing interlayer for laminated glass, as adhesive regulator, other than thing which adds potassium stearate 0.75 section interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 100.

potassium content was 350 ppm.

【0344】

When it measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were  $8\mu\text{m}$ .

【0345】

Comparative Example 42

At time of producing interlayer for laminated glass, organic acid of dispersant and other than thing which does not add amine interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 100.

カリウム含有量は 47ppm であった。

【0346】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ 18  $\mu$ m であった。

【0347】

比較例 43

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったことと、洗浄時間を 2 時間から 3 時間に変更した以外は実施例 100 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

カリウム含有量は 34ppm であった。

【0348】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するカリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ 12  $\mu$ m であった。

【0349】

実施例 101

~103 並びに比較例 42 及び 43 で得られた合わせガラスの耐湿性試験を実施例 100 と同様に行なった。

その結果は表 20 に示す通りであった。

【0350】

【表 20】

potassium content was 47 ppm .

[0346]

When it measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were 18;mu m .

[0347]

Comparative Example 43

At time of producing interlayer for laminated glass , organic acid of dispersant and thingand washing time which do not add amine other than from 2 hours modifying in 3 hours , interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with assimilar to Working Example 100.

potassium content was 34 ppm .

[0348]

When it measured particle diameter of potassium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were 12;mu m .

[0349]

Working Example 101

- It did moisture resistance test of laminated glass which is acquired with 103 and the Comparative Example 42 and 43 in same way as Working Example 100.

Result was as shown in Table 20 .

[0350]

[Table 20 ]



		実施例				比較例	
		100	101	102	103	42	43
中間膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4	4
	平均ブチラール化度 (mol %)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
	残存アセチル基量 (mol %)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	可塑剤量 (重量部)	40	40	40	40	40	40
	カリウム濃度 (ppm)	45	49	55	350	47	34
	カリウム粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5	4	3	8	18	12
耐湿性試験後の周縁からの 白化距離 (mm)		1.3	1.3	1.2	1.7	3.8	3.3
総合判定		○	○	○	○	×	×

【0351】

表 20 から明らかなように、本発明による実施例 100~103 の合わせガラスは優れた耐湿性を示した。

これに対し、合わせガラス用中間膜中に存在するカリウム元素の粒子径が  $10\mu\text{m}$  を超える比較例 42 及び 43 の合わせガラスは耐湿性が悪かった。

【0352】

実施例 104

(1)ポリビニルアセタール樹脂の調製純水 2890g に、平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル%のポリビニルアルコール 275g を加えて加温溶解した。

反応系を 12 deg C に温度調節し、35%の塩酸触媒 201g と n-ブチルアルデヒド 148g を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。

【0351】

As been clear from Table 20 , laminated glass of Working Example 100~103 showed moisture resistance which is superior with this invention .

Vis-a-vis this, laminated glass of Comparative Example 42 and 43 where particle diameter of the potassium element which exists in interlayer for laminated glass exceeds  $10\mu\text{m}$  moisture resistance was bad.

【0352】

Working Example 104

In manufacturing pure water 2890g of (1) polyvinyl acetal resin , hot dissolution it did including poly vinyl alcohol 275g of average degree of polymerization 1700, degree of saponification 98.9mole % .

temperature adjustment it did reaction system in 12 deg C, keeping this temperature including 35% hydrochloric acid catalyst 201g and n- butyl aldehyde 148g, it precipitated reaction product .

その後、反応系を 45 deg C で 3 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用の中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に過剰の水で 2 時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。

この樹脂の平均ブチラル化度は 64 モル%、残存アセチル基量は 1 モル%であった。

【0353】

#### (2) 合わせガラス用中間膜の製造

上記ポリビニルブチラル樹脂(平均重合度 1700、平均ブチラル化度 64 モル%、残存アセチル基量 1 モル%)100 部に対して、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 部、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部、アミンとしてジメチルオクチルアミン 0.13 部を添加し、ミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で 150 deg C、30 分間プレス成形して、平均膜厚 0.76mm の合わせガラス用中間膜を得た。

得られた中間膜のナトリウム含有量を ICP 発光元素分析で測定した結果、50ppm であった。

【0354】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)を用いて測定した結果、4 μm であった。

【0355】

#### (3) 合わせガラスの製造

上記中間膜を用い、両側から透明なフロートガラス(縦 30cm × 横 30cm × 厚さ 2.5mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ、20torr の真空中で 20 分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに 90 deg C で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

このようにして予備接着された合わせガラスを、エアー式オートクレーブ中で圧力 12kg/cm<sup>2</sup>、温度 135 deg C の条件で 20 分間本接着を行い、合わせガラスを得た。

【0356】

#### (4) 評価

After that, 3 hours keeping reaction system with 45 deg C, completing reaction, washing with water of excess, you washed unreacted n- butyl aldehyde and you neutralized sink, hydrochloric acid catalyst with sodium hydroxide water solution which is a common neutralizing agent, furthermore passed by 2 hours water washing and drying with water of excess, acquired polyvinyl butyral resin of white powder.

As for even degree of butyral formation of this resin as for 64 mole %, residual acetyl groups quantity it was 1 mole %.

【0353】

#### Production of (2) interlayer for laminated glass

Above-mentioned polyvinyl butyral resin (average degree of polymerization 1700, even degree of butyral formation 64mole %, residual acetyl groups quantitative 1 mole %) vis-a-vis 100 parts, as plasticizer the triethylene glycol di-2-ethylbutanoate 40 section, as organic acid it added dimethyl octylamine 0.13 part dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, as amine, with mixing roller in satisfactory melt mixing after doing, 150 deg C, 30minute compression molding it did with compression molding machine, acquired interlayer for laminated glass of average film thickness 0.76mm.

It was a result and 50 ppm which measured sodium content of interlayer film which it acquires with ICP light emitting elemental analysis.

【0354】

It was a result and 4;mu m which measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description abovemaking use of time-of-flight type secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS).

【0355】

#### Production of (3) laminated glass

Making use of above-mentioned interlayer film, from both sides putting between with transparent float glass (Vertical 30 cm X side 30 cm X thickness 2.5mm), while inserting this into rubber bag, 20 minute outgassing after doing, while outgassing it is done moving to oven with degree of vacuum of 20 torr, furthermore 30 minute keeping with 90 deg C the vacuum press it did.

this requiring, laminated glass which prebonding is done, in air type autoclave it did main adhesion of 20 min with condition of pressure 12kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>, temperature 135deg C, acquired laminated glass.

【0356】

#### (4) appraisal

上記で得られた合わせガラスについて、実施例 100 と同様の方法で耐湿性試験を行った。

その結果は表 21 に示すとおりであった。

【0357】

実施例 105

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の代わりに、オクタン酸 0.30 部を添加し、アミンとしてジメチルオクチルアミン 0.13 部の代わりにデシルアミン 0.35 部を添加した以外は実施例 104 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含有量は 45ppm であった。

【0358】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 104 と同様にして測定したところ  $5\mu\text{m}$  であった。

【0359】

実施例 106

合わせガラス用中間膜の製造において、有機酸としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.75 部の代わりに、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 0.20 部を添加した以外は実施例 104 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含有量は 40ppm であった。

【0360】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 100 と同様にして測定したところ  $2\mu\text{m}$  であった。

【0361】

実施例 107

合わせガラス用中間膜の製造において、接着剤調整剤として、ステアリン酸ナトリウム 0.50 部を添加したこと以外は実施例 104 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含有量は 280ppm であった。

【0362】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 104 と同

moisture resistance test was done with method which is similar to Working Example 100 concerning laminated glass which is acquired at description above.

Result was as shown in Table 21 .

【0357】

Working Example 105

octanoic acid 0.30 section was added in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, at time of producing interlayer for laminated glass , as organic acid , other than adding decyl amine 0.35 section in place of dimethyl octylamine 0.13 part as amine , interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 104.

sodium content was 45 ppm .

【0358】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 104 they were  $5\mu\text{m}$  .

【0359】

Working Example 106

Other than adding di (2 -ethylhexyl ) phosphoric acid 0.20 section in place of dodecylbenzene sulfonic acid 0.75 section, at time of producing interlayer for laminated glass , as organic acid , interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 104.

sodium content was 40 ppm .

【0360】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 100 they were  $2\mu\text{m}$  .

【0361】

Working Example 107

At time of producing interlayer for laminated glass , as adhesive regulator , other than thing which adds sodium stearate 0.50 section interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 104.

sodium content was 280 ppm .

【0362】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at

様にして測定したところ  $7\mu\text{m}$  であった。

【0363】

比較例 44

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったこと以外は実施例 104 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含有量は  $51\text{ppm}$  であった。

【0364】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 104 と同様にして測定したところ  $20\mu\text{m}$  であった。

【0365】

比較例 45

合わせガラス用中間膜の製造において、分散剤の有機酸とアミンを添加しなかったことと、洗浄時間を 2 時間から 3 時間に変更した以外は実施例 104 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを得た。

ナトリウム含有量は  $30\text{ppm}$  であった。

【0366】

上記で得られた合わせガラス用中間膜に存在するナトリウム元素の粒子径を実施例 104 と同様にして測定したところ  $13\mu\text{m}$  であった。

【0367】

実施例 105

~107 並びに比較例 44 及び 45 で得られた合わせガラスの耐湿性試験を実施例 104 と同様に行なった。

その結果は表 21 に示す通りであった。

【0368】

【表 21】

description above in same way as Working Example 104 they were  $7\mu\text{m}$  .

【0363】

Comparative Example 44

At time of producing interlayer for laminated glass , organic acid of dispersant and other than thing which does not add amine interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 104.

sodium content was  $51\text{ppm}$  .

【0364】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 104 they were  $20\mu\text{m}$  .

【0365】

Comparative Example 45

At time of producing interlayer for laminated glass , organic acid of dispersant and thing and washing time which do not add amine other than from 2 hours modifying in 3 hours , interlayer for laminated glass and laminated glass were acquired with as similar to Working Example 104.

sodium content was  $30\text{ppm}$  .

【0366】

When it measured particle diameter of sodium element which exists in interlayer for laminated glass which is acquired at description above in same way as Working Example 104 they were  $13\mu\text{m}$  .

【0367】

Working Example 105

- It did moisture resistance test of laminated glass which is acquired with 107 and the Comparative Example 44 and 45 in same way as Working Example 104.

Result was as shown in Table 21 .

【0368】

[Table 21 ]

		実施例				比較例	
		104	105	106	107	44	45
中間膜	アセタール基炭素数	4	4	4	4	4	4
	平均ブチラール化度 (mol %)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
	残存アセチル基量 (mol %)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	可塑剤量 (重量部)	40	40	40	40	40	40
	ナトリウム濃度 (ppm)	50	45	40	280	51	30
	ナトリウム粒径 ( $\mu\text{m}$ )	4	5	2	7	20	13
耐湿性試験後の周縁からの 白化距離 (mm)		1.4	1.4	1.0	1.7	4.0	3.0
総合判定		○	○	○	○	×	×

【0369】

表 21 から明らかなように、本発明による実施例 104~107 の合わせガラスは優れた耐湿性を示した。

これに対し、合わせガラス用中間膜中に存在するナトリウム元素の粒子径が  $10\mu\text{m}$  を超える比較例 44 及び 45 の合わせガラスは耐湿性が悪かった。

【0325】

比較例 35

比較例 12

で得られた合わせガラスを用い、実施例 93 と同様にして剥離試験のみ行い、得られた結果を表 19 に示した。

【0370】

【発明の効果】

本発明は、上述の構成よりなるので、透明性、耐候性、接着性、耐貫通性等の合わせガラスに

【0369】

As been clear from Table 21, laminated glass of Working Example 104~107 showed moisture resistance which is superior with this invention.

Vis-a-vis this, laminated glass of Comparative Example 44 and 45 where particle diameter of the sodium element which exists in interlayer for laminated glass exceeds  $10\mu\text{m}$  moisture resistance was bad.

【0325】

Comparative Example 35

Comparative Example 12

Only peel test did so making use of laminated glass which is acquired, to similar to Working Example 93, showed result which is acquired in the Table 19.

【0370】

[Effects of the Invention]

Because this invention consists of above-mentioned configuration, without impairing basic performance which is

必要な基本性能を損なうことなく、しかも、湿度の高い雰囲気中に置かれた場合でも合わせガラス周縁部の白化が少ない合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することができる。

necessary for transparency, weather resistance, adhesiveness, penetration resistance or other laminated glass, furthermore, the interlayer for laminated glass and laminated glass where whitening of laminated glass periphery is little can be offered even with when it is placed in atmosphere where humidity is high.

【手続補正書】

【提出日】

平成 11 年 5 月 13 日

1999 May 13 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】

明細書

Specification

【補正対象項目名】

特許請求の範囲

Claims

【補正方法】

変更

変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、厚さ 0.3~0.8mm の前記中間膜を 23 deg C の水に浸漬したとき、24 時間後のヘイズが 50% 以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【Claim 1】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、thickness 0.3~0.8mm の前記 interlayer film を 23deg C の水に浸漬したとき、24 時間後の haze が 50% or less であることを特徴とする interlayer for laminated glass。

【請求項 2】中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 10  $\mu$ m 以下である請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜。

【Claim 2】interlayer film 中の sodium salt の particle diameter が 10 $\mu$ m or less である Claim 1 に記載した interlayer for laminated glass。

【請求項 3】中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 5  $\mu$ m 以下である請求項 1 又は 2 記載の合わせガラス用中間膜。

【Claim 3】interlayer film 中の sodium salt の particle diameter が 5 $\mu$ m or less である Claim 1 or 2 に記載した interlayer for laminated glass。

【請求項 4】中間膜中のナトリウム濃度が 50ppm 以下である請求項 1、2 又は 3 記載の合わせガラス用中間膜。

【Claim 4】interlayer film 中の sodium concentration が 50ppm or less である Claim 1, 2 or 3 に記載した interlayer for laminated glass。

【請求項 5】中間膜中のカリウム塩の粒子径が 10  $\mu$ m 以下である請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜。

【Claim 5】interlayer film 中の potassium salt の particle diameter が 10 $\mu$ m or less である Claim 1 に記載した interlayer for laminated glass。

【請求項 6】中間膜中のカリウム塩の粒子径が

【Claim 6】interlayer film 中の potassium salt の particle

5 $\mu$ m 以下である請求項 1 又は 5 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 7】中間膜中のカリウム濃度が 100ppm 以下である請求項 1、5 又は 6 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 8】更に、ナトリウム塩及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物を含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 9】更に、樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸、並びに、樹脂及び可塑剤に相溶するアミンを含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 10】更に、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有してなるものである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 11】アルカリ金属塩は、粒径 3 $\mu$ m 以下のものであって、アルカリ土類金属塩は、粒径 3 $\mu$ m 以下のものである請求項 10 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 12】アルカリ金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ金属塩であって、アルカリ土類金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ土類金属塩である請求項 10 又は 11 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 13】少なくとも一対のガラス間に、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 記載の合わせガラス用中間膜を介在させてなることを特徴とする合わせガラス。

【請求項 14】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 10 $\mu$ m 以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 15】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のナトリウム塩の粒子径が 5 $\mu$ m 以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 16】中間膜中のナトリウム濃度が 50ppm 以下である請求項 14 又は 15 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 17】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のナトリウム濃度が 50ppm 以下である合わせガラス用中間膜。

diameter が 5 $\mu$ m or less である Claim 1 or 5 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 7】interlayer film 中の potassium concentration が 100ppm or less である Claim 1, 5 or 6 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 8】更に、sodium salt および potassium salt と complex を形成しうる compound を含有してなるものである Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6 又は 7 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 9】更に、resin および plasticizer に混合する organic acid, 並びに、resin および plasticizer に混合する amine を含有してなるものである Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6 又は 7 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 10】更に、alkali metal salt および alkaline earth metal salt からなる群より選択される at least 1 kind を含有してなるものである Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 又は 9 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 11】alkali metal salt は、particle diameter 3 $\mu$ m or less のもので、alkaline earth metal salt は、particle diameter 3 $\mu$ m or less のものである Claim 10 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 12】alkali metal salt は、carbon number 5~16 の organic acid の alkali metal salt で、alkaline earth metal salt は、carbon number 5~16 の organic acid の alkaline earth metal salt である Claim 10 or 11 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 13】少なくとも pair の glass 間に、Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 又は 12 に記載した interlayer for laminated glass を介在してなることを特徴とする laminated glass。

【Claim 14】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の sodium salt の particle diameter が 10 $\mu$ m or less である interlayer for laminated glass。

【Claim 15】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の sodium salt の particle diameter が 5 $\mu$ m or less である interlayer for laminated glass。

【Claim 16】interlayer film 中の sodium concentration が 50ppm or less である Claim 14 or 15 に記載した interlayer for laminated glass。

【Claim 17】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の sodium concentration が 50ppm or less である interlayer for laminated glass。

【請求項 18】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のカリウム塩の粒子径が  $5\mu\text{m}$  以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 19】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のカリウム濃度が 100ppm 以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 20】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のカリウム塩の粒子径が  $5\mu\text{m}$  以下であり、中間膜中のカリウム濃度が 100ppm 以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 21】可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる合わせガラス用中間膜であって、中間膜中のナトリウム濃度が 50ppm 以下であり、中間膜中のカリウム濃度が 100ppm 以下である合わせガラス用中間膜。

【請求項 22】更に、ナトリウム塩及びカリウム塩と錯体を形成しうる化合物を含有してなるものである請求項 14、15、16、17、18、19、20 又は 21 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 23】更に、樹脂及び可塑剤に相溶する有機酸、並びに、樹脂及び可塑剤に相溶するアミンを含有してなるものである請求項 14、15、16、17、18、19、20 又は 21 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 24】更に、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有してなるものである請求項 14、15、16、17、18、19、20、21、22 又は 23 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 25】アルカリ金属塩は、粒径  $3\mu\text{m}$  以下のものであって、アルカリ土類金属塩は、粒径  $3\mu\text{m}$  以下のものである請求項 24 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 26】アルカリ金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ金属塩であって、アルカリ土類金属塩は、炭素数 5~16 の有機酸のアルカリ土類金属塩である請求項 24 又は 25 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 27】少なくとも一対のガラス間に、請求項 14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25 又は 26 記載の合わせガラス用中間膜を介在させてなることを特徴とする合わせガラス。

【Claim 18】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の potassium salt の particle diameter が  $5\mu\text{m}$  or less である interlayer for laminated glass 。

【Claim 19】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の potassium concentration が 100ppm or less である interlayer for laminated glass 。

【Claim 20】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の potassium salt の particle diameter が  $5\mu\text{m}$  or less で、interlayer film 中の potassium concentration が 100ppm or less である interlayer for laminated glass 。

【Claim 21】plasticized polyvinyl acetal resin film からなる interlayer for laminated glass で、interlayer film 中の sodium concentration が 50ppm or less で、interlayer film 中の potassium concentration が 100ppm or less である interlayer for laminated glass 。

【Claim 22】更に、sodium salt および potassium salt と complex を形成しうる compound を含有してなるものである Claim 14、15、16、17、18、19、20 又は 21 に記載した interlayer for laminated glass 。

【Claim 23】更に、resin および plasticizer に混合する organic acid、並びに、resin および plasticizer に混合する amine を含有してなるものである Claim 14、15、16、17、18、19、20 又は 21 に記載した interlayer for laminated glass 。

【Claim 24】更に、alkali metal salt および alkaline earth metal salt からなる群より選択される at least 1 kind を含有してなるものである Claim 14、15、16、17、18、19、20、21、22 又は 23 に記載した interlayer for laminated glass 。

【Claim 25】alkali metal salt は、particle diameter  $3\mu\text{m}$  or less のもので、alkaline earth metal salt は、particle diameter  $3\mu\text{m}$  or less のものである Claim 24 に記載した interlayer for laminated glass 。

【Claim 26】alkali metal salt は、carbon number 5~16 の organic acid の alkali metal salt で、alkaline earth metal salt は、carbon number 5~16 の organic acid の alkaline earth metal salt である Claim 24 or 25 に記載した interlayer for laminated glass 。

【Claim 27】少なくとも pair の glass 間に、Claim 14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25 又は 26 に記載した interlayer for laminated glass を介在してなることを特徴とする laminated glass 。